

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Instituto de Física *Gleb Wataghin* – IFGW
Departamento de Física Aplicada – DFA
Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas – LPF

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL
DA TESE DE MESTRADO DEFENDIDA PELO
ALUNO MYRIANO HENRIQUES DE OLIVEIRA JUNIOR
E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA



Efeitos da Pressão Exercida por uma Matriz de Carbono em Átomos de Xenônio

Myriano Henriques de Oliveira Junior

Orientador: Francisco das Chagas Marques

Dissertação apresentada no Instituto de
Física Gleb Wataghin, Universidade
Estadual de Campinas – UNICAMP – para
obtenção do título de mestre em Física.

Março de 2005

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

OL4e

Oliveira Júnior, Myriano Henriques de
Efeitos da pressão exercida por uma matriz de
carbono em átomos de xenônio / Myriano Henriques de
Oliveira Júnior. -- Campinas, SP : [s.n.], 2005.

Orientador: Francisco das Chagas Marques.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual
de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Xenônio. 2. Estrutura fina de absorção de
raio X estendido (EXAFS). 3. Carbono. 4. Gases
raros. 5. Filmes finos. I. Marques, Francisco das
Chagas. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

- **Título em inglês:** Effects of carbon matrix pressure on xenon atoms
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Xenon
 - 2. Extended X-ray absorption fine structure
 - 3. Carbono
 - 4. Rare gases
 - 5. Thin films
- **Área de concentração:** Física da matéria condensada
- **Titulação:** Mestre em ciências
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Francisco das Chagas Marques
 - Prof. Gustavo de Medeiros Azevedo
 - Profª Iris Concepción Linares de Torriani
- **Data da defesa:** 11.03.2005



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE MYRIANO HENRIQUE DE OLIVEIRA JÚNIOR – RA 992253 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 11 / 03 / 2005.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques (Orientador do Candidato) –
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Gustavo de Medeiros Azevedo - LNLS

Profa. Dra. Iris Concepción Linares de Torriani – DFMC/IFGW/UNICAMP

Aos meus pais
Maria Helena e Myriano

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Prof. Francisco das Chagas Marques pela orientação, discussões e amizade desenvolvida ao longo desses anos de trabalho. Ao Dr. Gustavo Azevedo e Profa. Íris Torriani pelas discussões e sugestões e, ao Prof. Mario Bica pelo espaço cedido para algumas medidas.

Aos meus Pais e minhas irmãs por todo amor, incentivo e apoio. À Fernanda pelo carinho, amor, incentivo e companheirismo.

Ao Gustavo Viana pela amizade e longas discussões sobre física, política, futebol... aos proprietários da sala de café do DFA Prof. Richard, Willian, Pancoti e Falsarela.

À Lúcia, Márcia e Rosa pelos serviços de secretaria.

Ao Celso, Izabel e Piacenti pelo suporte técnico.

Aos amigos e colegas: Edgard, Zunino, Alberto, David, André, Cezar Augusto, Rangel, Jorge Agreli e toda a rapetize, ao Paulo Barbieri e Ana Melva.

Ao pessoal do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) e do LAMFI (Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos – IF/USP) pelo espaço e apoio técnico cedido.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigado!

RESUMO

Neste trabalho foi preparada uma série de filmes de carbono amorfo pelo processo de IBAD (*Ion Beam Assisted Deposition*), onde foi utilizado um feixe iônico de Xe com energia fixa para todas as amostras em 1500eV para realizar *sputtering* em um alvo de grafite e, um segundo feixe de Xe^+ responsável pelo bombardeio do filme durante o crescimento. Para cada amostra foi utilizada uma energia de bombardeio diferente, de 0 a 400eV. Esse bombardeio, além de gerar uma compactação da matriz induzindo uma pressão na rede (stress intrínseco), faz com que uma certa quantidade de Xe seja incorporada pelo filme. Por medidas de RBS foram observadas concentrações de 3 a 4% desse gás nobre na matriz, que são as concentrações nas quais são observadas formações de aglomerados sólidos desse elemento quando implantado em metais ou semicondutores cristalinos. Por medidas de XAS realizadas com radiação com energias no intervalo que envolve a borda L_3 do xenônio foi verificada a formação de tais aglomerados sólidos e, em conjunto com resultados obtidos por simulações computacionais obtivemos um entendimento melhor sobre a estrutura fina na região de XANES dessa borda de absorção. A partir da técnica de SAXS foram encontradas estruturas com dimensões características de cerca de 10 a 25nm de forma achatada. Como os filmes de a-C crescidos por essa técnica são altamente grafiticos, contendo uma concentração de cerca de 90% de ligações do tipo sp^2 essas estruturas parecem ser aglomerados grafiticos, cujas dimensões mostraram-se dependentes da energia de bombardeio utilizada na deposição.

ABSTRACT

In this work it was prepared a series of amorphous carbon thin films using the ion beam assisted deposition technique. We used a xenon ion beam in order to sputter a graphite target with a fixed energy of 1500eV for all samples set up. A second ion beam was used as an ion assisting beam during the deposition with different energy for each film but, always in the range of 0 to 400eV. As the bombardment energy is varied the film produced can have a structure more or less compact which implies in a pressure rising along the amorphous net, called intrinsic stress. Another consequence of the bombardment is the xenon incorporation. By RBS measurements it was observed a concentration of about 3 to 4% of this noble gas inside the films, which belong to the same range where is observed a condensation of this element in solid clusters when implanted in crystalline metals or semiconductors. From XAS measurements, with radiation energy within a range involving the Xe L_3 absorption edge, those solid clusters formation were observed. With some computational simulations compared to those experimental results we were able to have a better comprehension about XANES fine structure. We used SAXS measurements to try to determine some geometrical parameters beyond those obtained by XAS. As the xenon clusters dimensions are too small (probably of about ten atoms) it is difficult to detect them by this technique with the experimental parameters used but, it was observed some structures that seem to be shaped and have characteristics dimensions varying from 10 to 25nm. What seem to be graphitic planes clusters, once amorphous carbon thin films prepared by IBAD are graphitic-like.

Trabalho publicado durante o mestrado:

- Use of amorphous hydrogenated carbon as high-pressure cell for investigating trapped noble gases as a function of pressure, M.H. Oliveira Jr., P.F. Barbieri, R.G. Lacerda and F.C. Marques, *Thin Solid Films* **469-470**, 112-114 (2004).

Participações em conferências e cursos:

- Técnicas Avançadas de Análise de dados XAS, 16-17 de setembro de 2004, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, Brasil.

- V Encontro Sobre Diamante, Carbono Amorfo, Nanotubos e Materiais Relacionados, 10-11 de novembro de 2003, Rio de Janeiro, Brasil (poster).

- Curso Introductório à Técnica SAXS, 03-05 de novembro de 2003, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, Brasil.

- 20th International Conference On Amorphous And Microcrystalline Semiconductors, 25-29 August 2003, Campos do Jordão, Brasil (poster).

- XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 06-10 de maio de 2003, Caxambu, Brasil (poster).

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução

Capítulo 2 - Propriedades do Xenônio

2.1 Reatividade	5
2.2 Transição de Fase.....	7
2.3 Xe implantado.....	12
Referências.....	15

Capítulo 3 - Aspectos Teóricos

3.1 RBS (Rutherford Back-Scattering).....	18
3.2 Interações da Radiação com a Matéria.....	22
3.2.1 Espalhamento de raios-x a baixo ângulo.....	22
3.2.1.a Intensidade espalhada.....	25
3.2.1.b Sistemas monodispersos e polidispersos.....	27
3.2.1.c Aproximação de Guinier.....	28
3.2.2 Absorção de raios-x	30
3.2.2.a EXAFS e XANES.....	32
Referências.....	40

Capítulo 4 - Parte Experimental e Computacional

4.1 Deposição das Amostras.....	41
4.2 Medidas de RBS.....	43
4.3 Medidas de espalhamento de raios-x a baixo ângulo.....	44
4.4 Medidas de absorção de raios-x.....	45
Referências.....	48

Capítulo 5 - Resultados e Discussão

5.1 RBS (<i>Rutherford Back-Scattering</i>).....	49
5.2 Espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS).....	56
5.3 Absorção de Raios-X.....	61
5.3.1 EXAFS.....	61
5.3.2 XANES.....	69
Referências.....	83

Conclusões	85
-------------------	-----------

Apêndice A – Stress intrínseco	86
---------------------------------------	-----------

Referências.....	90
-------------------------	-----------

Apêndice B – Código FEFF8	91
----------------------------------	-----------

B.1 Parâmetros de cálculo.....	91
---------------------------------------	-----------

B.2 Código FEFF8 - <i>Cálculo da função χ</i>.....	92
---	-----------

Referências.....	95
-------------------------	-----------

Capítulo 1

Introdução

O xenônio foi observado pela primeira vez em 1898 quando Sir William Ramsay e Morris W. isolaram esse elemento a partir da destilação fracionária repetida do gás nobre criptônio, o qual eles haviam descoberto seis semanas antes [1-3]. Sua abundância na atmosfera terrestre é de cerca de apenas 0,0000086%, sendo encontrado naturalmente como uma mistura de nove isótopos estáveis, todos entre o Xe-124 e Xe-136. Mas, quando encontrado em meteoritos apresenta uma proporção bem maior de Xe-129 que na atmosfera terrestre, levando a acreditar que seja um produto do decaimento radioativo do iodo-129, que tem uma meia-vida de 17 milhões de anos. Sendo o estudo do Xe-129 contido em meteoritos diretamente relacionado ao entendimento da história do sistema solar [4,5].

Assim como os outros gases nobres (GN), o xenônio teve a sua utilização intensificada após o ano de 1962, onde experimentos mostraram que o xenônio e outros elementos com a camada de valência completamente preenchida podiam formar compostos químicos. Mais de oitenta compostos de xenônio foram obtidos, com o xenônio ligado quimicamente ao flúor e oxigênio principalmente. Alguns deles são: XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeO_3 , $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_1$, $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_2$ e CsXeF_8 [2,3,6,7]. Atualmente, gases nobres na forma sólida, de *clusters* ou de moléculas, têm sido foco de intensa investigação. O grande interesse nestes sistemas resulta de suas propriedades físicas serem bastante sensíveis ao tamanho [8,9] temperatura [10], e pressão [11,12].

Devido à previsão teórica de uma possível transição de fase (fcc para hcp) e transição isolante-metal dependente da pressão [13,14], existe, atualmente, um grande interesse no estudo da influência da pressão sobre os gases nobres. Esses estudos envolvem tanto a aplicação de pressões hidrostáticas quanto à implantação de gases nobres em uma

matriz sólida. A implantação de GN em sólidos possui interesses tanto fundamentais quanto tecnológicos [6]. Por exemplo, gases nobres são comumente utilizados na preparação de filmes finos, em limpeza de superfícies ou em medidas de perfis de profundidade. Isto implica que mesmo sem intenção, é comum que uma certa quantidade de gases nobres seja implantada na matriz do filme em preparação. É também conhecido que, quando implantados em uma matriz sólida, os gases nobres também podem se precipitar na forma de aglomerados (*clusters*). São inúmeros os estudos necessários para conhecermos melhor as propriedades destes elementos. Em particular, a cinética de formação desses *clusters* e a sua relação com a matriz ainda é um assunto em aberto na literatura.

Nesta dissertação, temos como objetivo principal apresentar um estudo sobre a formação de clusters de Xe em filmes de carbono amorfo altamente grafiticos e altamente tencionados. Diferentemente dos estudos existentes sobre gases nobres implantados em matrizes sólidas, onde são usados feixes iônicos com altos valores de energia ($\sim 300\text{KeV}$) no processo de implantação, nosso trabalho consiste em estudar o Xe implantado em carbono amorfo durante o próprio processo de deposição do filme. Para isso, utilizamos um canhão de íons com energia entre 0 e 300eV direcionado para o substrato onde é depositada a amostra por *sputtering*. Os diferentes valores de energia de bombardeio, além de gerarem filmes com diferentes concentrações de gás nobre (medidas pela técnica de *Rutherford BackScattering*), geram amostras com diferentes valores de *stress* intrínseco e com estruturas altamente grafiticas, com cerca de 90% de ligações do tipo sp^2 de acordo com medidas realizadas anteriormente em outro trabalho do grupo [15]. A partir de medidas realizadas com a técnica experimental de SAXS não foi possível determinar a presença de aglomerados sólidos de Xe mas, foi verificada a formação de estruturas grafiticas.

Os aglomerados de Xe foram observados e caracterizados a partir de medidas de XAS na região de energia da borda L_3 do Xe. Utilizando a técnica de EXAFS observamos que os aglomerados são muito pequenos, apresentando apenas a primeira esfera de coordenação o que, juntamente com o fato do gás nobre estar imerso em uma matriz amorfa de outra espécie química, gera um sinal de EXAFS com baixa resolução e pequeno alcance no espaço k , se comparado com estruturas cristalinas. Para auxiliar a obtenção de informações desenvolvemos um estudo sobre a região de XANES do espectro de absorção de raios-x do xenônio sólido nas fases fcc e hcp obtidos por simulações computacionais.

Comparando esses resultados com os experimentais foi possível obter alguns parâmetros estruturais dos aglomerados e encontrar uma forma de, a partir da região de XANES da borda L_3 do xenônio sólido, obter o raio da primeira esfera de coordenação em relação ao átomo absorvedor sem a necessidade da análise da região de EXAFS.

Referências

- [1] M.E. Weeks and H.M. Leicester, *Discovery of the Elements*, Journal of Chemical Education, Easton (1968).
- [2] J.H. Holloway, *Noble-Gas Chemistry*, Methuen & Co. LTD., London (1968).
- [3] H.H. Claassen, *The Noble Gases*, D.C. Heath and Company, Boston (1966).
- [4] A. Patzer, L. Schultz, L. Franke, *Meteoritics and Planetary Science*, **38** (10): 1485-1497 (2003).
- [5] A. Busfield, J.D. Gilmour, J.A. Whitby, G. Turner, *Geochimica et Cosmochimica acta*, **68** (1): 195-202 (2004).
- [6] *Cluster of Atoms and Molecules I*, (Ed. by Hellmut Haberland, Springer-Verlag, Berlin, 1994)
- [7] L. W. Finger, R. M. Hazen, G. Zou, H. K. Mao, e P. M. Bell, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 892 (1981).
- [8] F. Federmann, O. Bjorneholm, A. Beutler, e T. Moller, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1549 (1994).
- [9] A. Knop, B. Wassermann, e E. Ruhl, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2302 (1998).
- [10] A. B. Belenoshko, R. Ahuja, e B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **87** (16), 165505-1 (2001).
- [11] W. A. Caldwell, J. H. Nguyen, B. G. Pfrommer, F. Mauri, S. G. Loui, e R. Jeanloz, *Science* **277**, 930 (1997).
- [12] H. Cynn, C. S. Yoo, B. Baer, V. Iota-Herbei, A. K. McMahan, M. Nicol, e S. Carlson, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4552 (2001).
- [13] J. Hama and S. Matsui, *Solid State Commun.* **37**, 889 (1981).
- [14] A.K. Ray, S.B. Trickey and A.B. Kunz, *Solid State Commun.* **41**, 351 (1982).
- [15] R.G. Lacerda, Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp.

Capítulo 2

Propriedades do Xenônio

2.1 Reatividade

Os seis elementos químicos que constituem a família 18 da tabela periódica, Hélio, Neônio, Argônio, Criptônio, Xenônio e Radônio, são conhecidos pelo nome de gases nobres. Esse nome foi dado a esses elementos originalmente por terem número de oxidação zero, o que levou a acreditar-se, até princípios da década de 1960, que eles eram completamente inertes, ou seja, não formariam compostos. Embora eles constituam uma parte considerável da atmosfera terrestre, devido não serem reativos, a existência dos gases nobres foi desconhecida até a existência do hélio ser deduzida a partir da análise espectrográfica do sol e, posteriormente, ser comprovada experimentalmente por William Ramsay [1,2].

Um fato muito peculiar é que todos esses seis elementos, inclusive os mais pesados, permanecem na forma gasosa nas CNTP e sempre na forma monoatômica. O fato de serem encontrados na forma monoatômica, assim como o de dificilmente estabelecerem ligações químicas com os outros elementos está relacionado a apresentarem a camada eletrônica mais externa completa (s^2 para He e ns^2np^6 para os demais). Quando dois átomos neutros de um determinado gás nobre (GN) são aproximados, os seus orbitais atômicos mais externos dão origem aos orbitais moleculares ligante e antiligante (Figura 2.1). Como tais orbitais atômicos estão completamente ocupados, tanto os orbitais ligantes quanto os anti-ligantes também estarão quando forem formados. Portanto, como o orbital antiligante é instável o suficiente para cancelar a estabilidade do orbital ligante, os dois átomos não se ligam, isto é, é energeticamente favorável que os átomos não formem moléculas por meio de ligações covalentes [2,3]. Conseqüentemente, a interação entre esses átomos dá-se devido ao momento de dipolo atômico flutuante (potencial do tipo van der Waals), resultando assim em uma interação muito fraca para estabelecer algum tipo de ligação nas CNTP o que

explica o fato de todos eles, inclusive os mais pesados, serem encontrados no estado gasoso em condições normais de temperatura e pressão. Entretanto, esta situação muda drasticamente quando um dos átomos é ionizado. Ao remover um elétron de valência de um dos átomos, um estado do orbital antiligante fica desocupado e, conseqüentemente, a ligação se torna muito mais forte, com energia na região do visível [4].

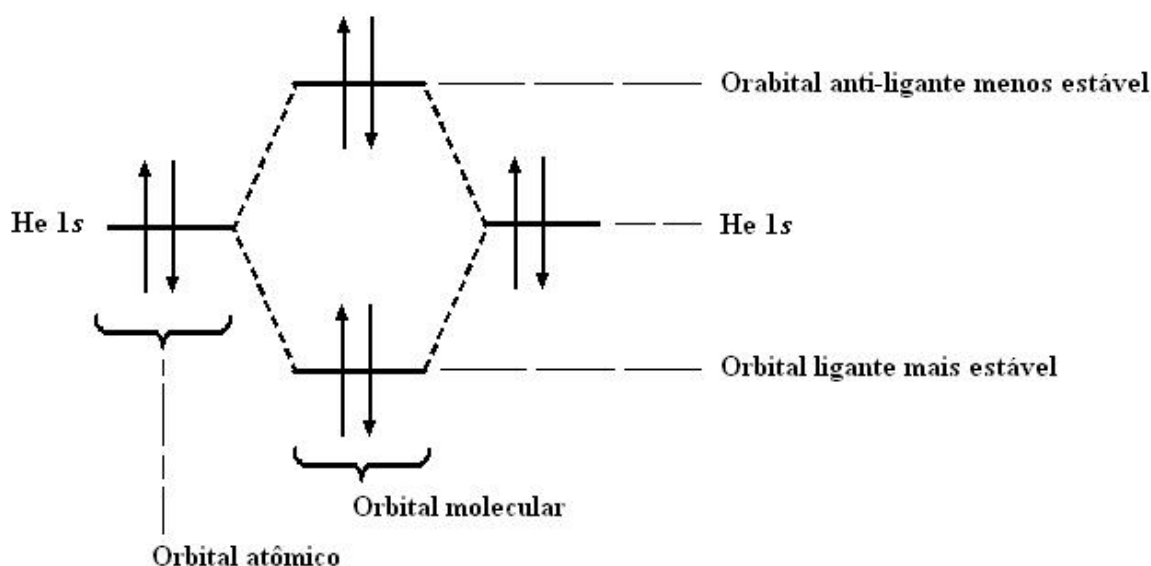


Figura 2.1- Diagrama do nível de energia de um elétron de uma hipotética molécula He₂.

Vários estudos têm sido publicados sobre a estrutura geométrica e eletrônica de *clusters* livres de Xe_n⁺ [4-11]. A estabilidade de *clusters* detectados experimentalmente em termos de tamanho segue um padrão bem definido, ou seja, as estruturas são mais estáveis para determinados números de átomos no aglomerado [4,10]. Esses “números mágicos” parecem ser universais e são associados a camadas fechadas com geometria icosaédrica. Os Xe_n⁺ consistem de um “núcleo” iônico quase linear cercado por uma nuvem de átomos quase neutros. O núcleo iônico consiste de 3 a 5 átomos e possui cerca de 97% da carga positiva total do cluster. Os átomos neutros ficam localizados nos vértices de anéis regulares de forma pentagonal, os quais são perpendiculares ao eixo do núcleo iônico e, posicionados no meio das ligações iônicas (Figura 2.2).

Em 1962, Neil Bartlett conseguiu, pela primeira vez na história, fazer uma reação do xenônio com o flúor produzindo os compostos XeF₂, XeF₄ e XeF₆, mostrando que esses

elementos não são tão inertes como se acreditava [3]. Posteriormente, foram também produzidos compostos com GNs como o RnF , KrF_2 , Xe_2 e XeCl . Mais recentemente (2001) [12], foram descobertos compostos onde o urânio forma moléculas com argônio, criptônio e xenônio, sugerindo que os GNs possam formar compostos com outros metais

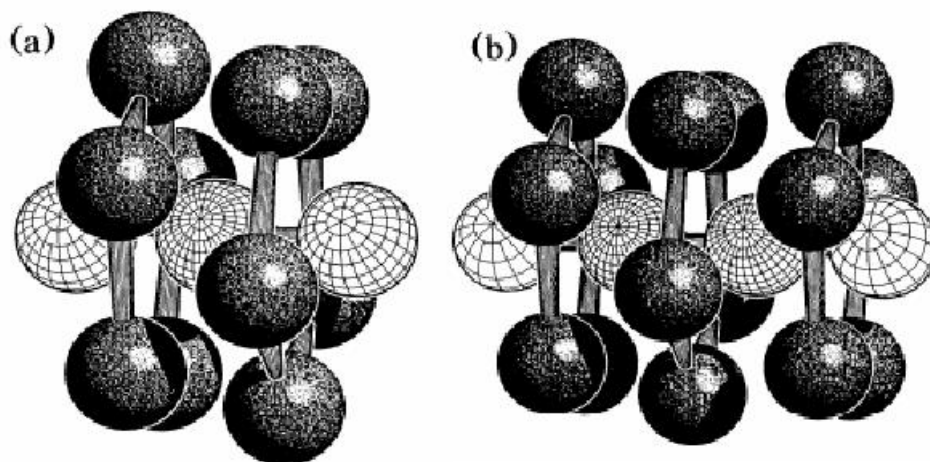


Figura 2.2- Forma estrutural dos clusters (a) Xe_{13}^+ e (b) Xe_{19}^+ . Figura extraída da referência [4].

2.2 Transição de Fase

Conforme previsto teoricamente [13-15] e observado experimentalmente [16-23], os GNs formam estruturas sólidas na forma fcc quando submetidos a altas pressões ou baixas temperaturas. Existe também uma previsão teórica de que os elementos He [24], Ar [14] e Xe [25,26], a partir de uma determinada pressão, sofram uma transição de fase da forma fcc para hcp e, para uma pressão ainda mais elevada da hcp para bcc. Além de sofrerem uma transição isolante-metal ainda na fase hcp. Tanto para o He como para o Xe, as transições fcc→hcp e isolante-metal já foram observadas em laboratório [16,17,27], entretanto, até o momento tais transições ainda não foram observadas para o Ar [17].

A transição de fase fcc→hcp foi observada experimentalmente pela primeira vez por A.P. Jephcoat *et al.* [16] a partir de medidas de difração de raios-x no gás Xe

aprisionado em uma célula de pressão de diamante. De acordo com esse estudo foi constatado que a estrutura fcc para esse elemento à temperatura ambiente é estável até cerca de 14GPa e que, o sólido se torna completamente hcp a partir de 70GPa. De acordo com A.P. Jephcoat, na região intermediária (de 14 a 70GPa) os espectros de difração obtidos não podem ser decompostos na soma de um espectro da fase fcc com um da hcp, o que descartaria a possibilidade da coexistência dessas duas fases nessa faixa de pressão. Portanto, foi proposta a existência de uma fase intermediária nesse intervalo mas esta não podia ser identificada devido ao grau de incerteza na orientação da amostra.

Em um trabalho publicado posteriormente por H. Cynn *et al.* [17], também baseado no aprisionamento de Xe em células de pressão mas com espectros de difração de raios-x com melhor resolução, foi verificado que, ao contrário do que o observado por A.P. Jephcoat *et al.*, na região intermediária os espectros obtidos são combinações lineares dos espectros de difração das fases fcc e hcp, com a contribuição da fase hcp aumentando com a pressão. Portanto, além das duas fases coexistirem nessa região, de acordo com H. Cynn *et al.* a transição de fase isotérmica ocorre de forma gradativa. Mesmo assim, o processo de mudança de fase ainda não é conhecido em detalhes. Conforme observado nesse mesmo trabalho, partindo da fase hcp e reduzindo a pressão até atingir novamente a fcc, os espectros de difração revelam que para uma dada pressão qualquer na região intermediária a contribuição das fases hcp e fcc para o espectro são diferentes dos observados no processo fcc→hcp, ou seja, todo o processo de fcc→hcp→fcc é descrito por uma histerese. Somado a isso, existe ainda o fato de que os pontos pelos quais passam essa curva de histerese dependem também da taxa com que variamos a pressão sobre o sistema.

Várias tentativas foram realizadas para se estabelecer uma equação de estado que descrevesse a variação do volume da célula unitária do Xe sólido com a pressão [16-19,22,28]. O primeiro estudo realizado utilizando difração de raios-x em Xe submetido a altas pressões foi publicado por Syssen e Holzapfel [29], com medidas feitas até 11GPa a uma temperatura de 85K. Ajustando seus dados à equação de estado de Keane eles obtiveram para o módulo de bulk $B_0=2,65\text{GPa}$ e suas derivadas $B_0'=7,69$ e $B_0''=4,80$. Em um estudo posterior Schiferl, Mills e Trimmer [22] obtiveram resultados bem similares mas para medidas feitas à temperatura ambiente. Sendo esses valores diferentes dos obtidos

por Anderson e Swenson [19], $B_0=3,65\text{GPa}$ e $B_0'=7,09$ medidos a 4,2K até 2,0GPa ajustando os dados à equação de estado de Birch-Murnaghan (BM);

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \cdot \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}, \quad (2.1)$$

sendo V é o volume da célula unitária e V_0 o volume à pressão atmosférica.

Dentre todos os trabalhos realizados até então se destacou o trabalho de K.Asaumi [18] realizando medidas a 295K até 32GPa. Utilizando a equação de Mie-Grüneisen e a aproximação de Debye, K. Asaumi reduziu a relação pressão-volume obtida a 295K para 0K obtendo dados até 160GPa e, junto com dados teóricos obtidos por Ross e McMahan [15] e por Ray *et al.* [30] e, utilizando $V_0=34,74\text{cm}^3/\text{mol}$, obteve um ótimo ajuste também utilizando a equação de estado BM (Figura 2.3), encontrando os parâmetros $B_0=5,18\pm 0,32\text{GPa}$ e $B_0'=5,48\pm 0,24$.

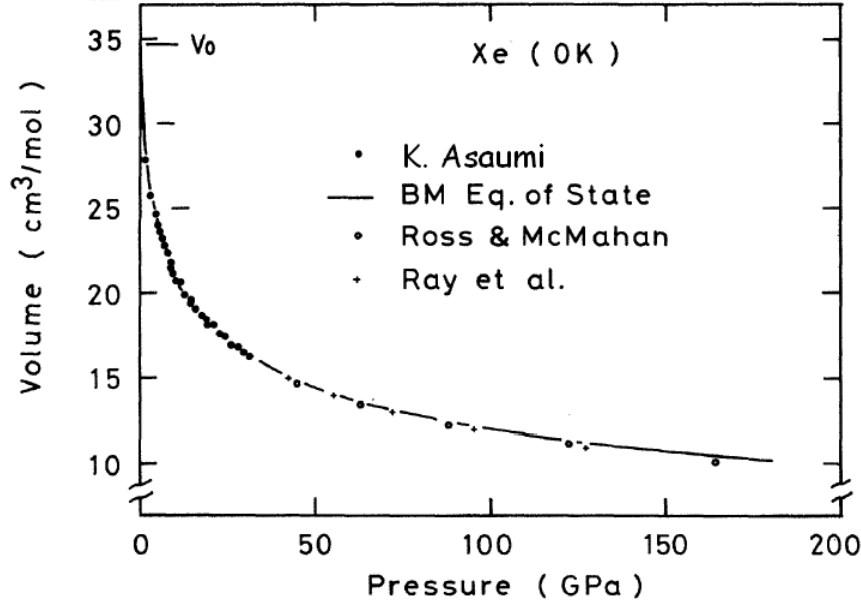


Figura 2.3- Ajuste obtido por K. Asaumi [18] à temperatura de 0K com os seus dados experimentais e pelos dados teóricos de Ross e MaMahan [15] e, Ray et al. [30]. A figura foi extraída da referencia [18].

Embora seja considerado um bom resultado, como K. Asaumi obteve os resultados acima de 32GPa a partir dos cálculos mencionados, então ele não considerou a transição de fase que ocorre para o Xe entre 14 e 75GPa. Entretanto essa correção é feita por H. Cynn [17] que ajustando seus dados experimentais obtidos à 300K e, alguns dados teóricos de M. Ross e A.K. McMahan [15], também para 300K, à equação de BM obteve como resultado para a fase fcc $B_0=(3,6\pm0,5)\text{GPa}$ e $B_0'=5,5\pm0,4$ e, para hcp $B_0=(4,3\pm0,3)\text{GPa}$ e $B_0'=4,9\pm0,1$, com $V_0=37,97\text{cm}^3/\text{mol}$ obtido pela extrapolação da curva de alta pressão para as condições ambientes para um ajuste feito até 150GPa (Figura 2.4).

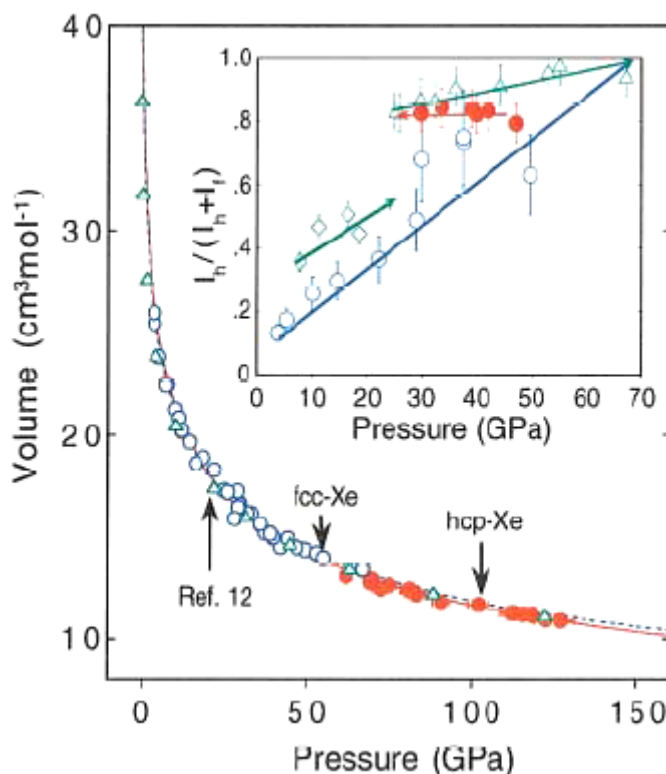


Figura 2.4- Ajustes realizados por H. Cynn et al. [17] utilizando seus dados experimentais (região intermediária e fase hcp) e os dados teóricos de A. McMahan (fase fcc e região intermediária). As linhas sólida e tracejada são as equações BM ajustadas para a fase hcp e fcc respectivamente. O inset mostra as intensidades relativas dos picos de difração das fases hcp e fcc do Xe a altas pressões. Sendo I_f e I_h as intensidades das reflexões fcc (200) e hcp (100) respectivamente. Para mais detalhes sobre as medidas de difração veja a referência [17].

Na figura 2.5 é mostrada uma comparação entre as duas equações de estado. Embora os parâmetros sejam diferentes e uma delas seja referente ao comportamento do

sólido à 0K e a outra à 300K, ambas são equivalentes na região relativa à fase fcc. Apenas na região em que tem início a transição de fase as duas funções começam a divergir. O que já é esperado de se observar uma vez que K.Asaumi não considerou a transição de fase.

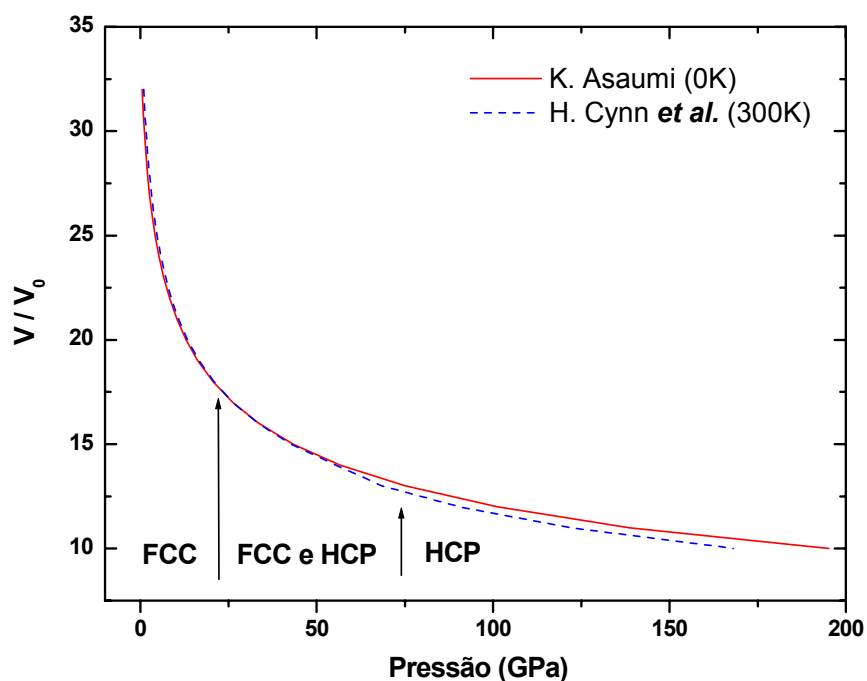


Figura 2.5- Comparação entre as equações de estado de K. Asaumi, que não considera a transição de fase e, a de H. Cynn et al. onde são consideradas as duas fases.

Das previsões teóricas sobre a metalização dos gases nobres, o xenônio é o que sofre transição isolante-metal à pressão mais baixa [15,25,26,30-32]. Essa transição para o estado metálico deve ocorrer devido ao cruzamento da banda de condução desocupada 5d com a banda de valência completamente preenchida 5p (ou uma hibridização 5s,5p) [15,30]. A partir da extrapolação da dependência com a pressão da borda de absorção óptica associada ao *gap* indireto [15,33] a pressão de metalização foi estimada assumir valores acima de 65GPa. Posteriormente em dois trabalhos independentes [34,35] também baseados em absorção e reflexão foi verificado um pico de absorção na região do infravermelho próximo para pressões em torno de 140GPa, que é característico do elétron livre próximo à frequência de plasma para o metal no modelo clássico, o que levou ao

resultado de que a pressão de metalização do Xe à temperatura ambiente está na faixa de 135 a 150GPa.

2.3 Xe Implantado

Até meados da década de 90 [37-48] vários estudos foram feitos sobre a implantação de gases nobres em matrizes metálicas e semicondutoras, onde foi observada a formação de aglomerados sólidos de gases nobres no interior desses materiais. Tais aglomerações, no caso do Xe, foram observadas para implantação com feixes iônicos com energias a partir de 200 a 400KeV (à temperatura ambiente) [39-42] dependendo do material no qual é feito o processo. Em alguns casos, principalmente nos semicondutores, durante o processo de implantação o material sofre amorfização e a formação de aglomerados só é observada após um tratamento térmico (*annealing*) com a recuperação da estrutura cristalina [39,40].

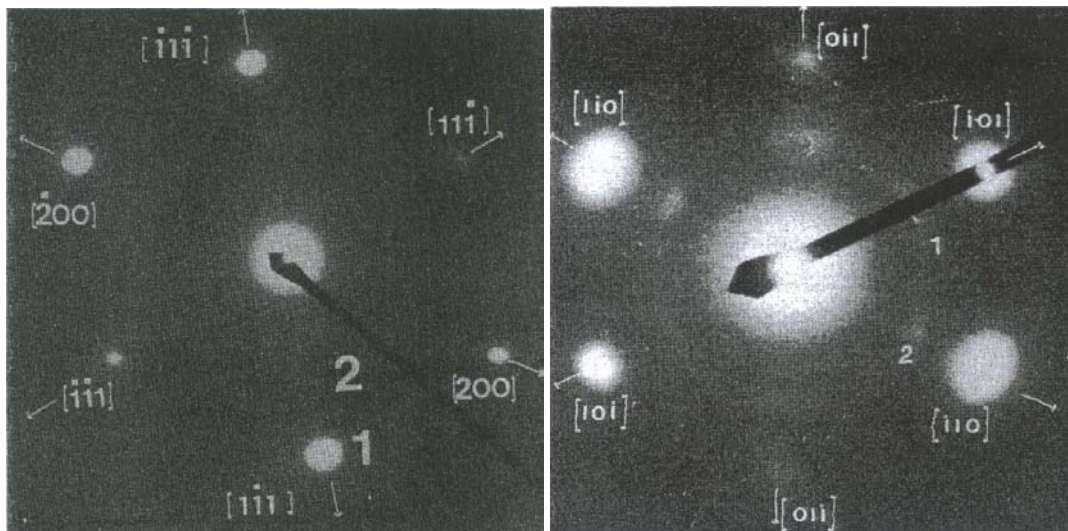


Figura 2.6- Padrão de difração de elétrons em amostras de (a)Xe-Cu e (b)Xe-Fe. Figura extraída da referência [40].

Várias técnicas já foram empregadas no estudo do crescimento desses aglomerados, do tamanho, das distâncias interatômicas, da pressão exercida pela matriz e da sua evolução quando submetidos a um tratamento térmico. Entre essas técnicas destacam-se a

microscopia de transmissão eletrônica (TEM) [49,50], absorção de raios-x [36,39] e espectroscopia de perda de energia [51]. Na figura 2.6 são mostrados dois resultados de medidas de difração de elétrons obtidas por TEM em cobre e ferro submetidos à implantação de Xe. Os spots mais evidentes (numerados como 1) são relativos à estrutura das matrizes onde foi implantado o gás. Os spots mais fracos (numerados como 2), como estão mais próximos do centro, são devidos a uma estrutura com parâmetro de rede maior que o parâmetro de rede das matrizes e, são atribuídos à estrutura sólida dos *clusters* de Xe.

A partir destes resultados foi verificado que o Xe, quando implantado, tende a formar estruturas sólidas com fase fcc se implantado em materiais com fase fcc ou bcc [52-54] e, com estrutura hcp se implantado em materiais também com forma hcp [55]. Como esses resultados são obtidos também à temperatura ambiente então, isto significa que as matrizes exercem alta pressão sobre os átomos implantados.

O xenônio, por ser um átomo pesado, tem uma mobilidade muito pequena no interior de sólidos [40] o que inviabiliza a condensação em forma de aglomerados. Entretanto, o feixe iônico utilizado para implantação, por ter alta energia (~300KeV), gera alta densidade de defeitos e vacâncias na matriz. Os átomos de Xe são então aprisionados por essas vacâncias (ou vacâncias já existentes) que, a partir de uma certa quantidade de átomos capturada começa a ficar superpressurizada. A partir de uma determinada pressão esta bolha começa a promover o deslocamento dos átomos da matriz de forma que ela começa a englobar vacâncias vizinhas, diminuindo, conseqüentemente, a pressão no interior da bolha e aumentando o parâmetro de rede da estrutura ali contida.

A pressão e tamanho final de equilíbrio dessas bolhas dependem fortemente da natureza do material onde é implantado. Essa condição de equilíbrio mostrou-se ser bem descrita pela simples equação [40,41]:

$$P = \frac{2\gamma}{R} + \frac{\eta b}{R} \quad (2.2)$$

Esta equação, considerando até o primeiro termo do lado direito é a equação de Laplace-Young que descreve a relação pressão-tamanho de equilíbrio de uma bolha de um fluido imerso em um meio fluido de densidade diferente. O segundo termo introduzido

nesta equação considera os efeitos de estarmos trabalhando em um meio sólido, onde η é o módulo de cisalhamento e b o vetor de Burgers da matriz. Sendo γ a energia superficial do meio e R o raio da bolha.

Referências

- [1] M.E. Weeks and H.M. Leicester, *Discovery of the Elements*, Journal of Chemical Education, Easton (1968).
- [2] J.H. Holloway, *Noble-Gas Chemistry*, Methuen & Co. LTD., London (1968).
- [3] H.H. Claassen, *The Noble Gases*, D.C. Heath and Company, Boston (1966).
- [4] B.v., T. Kolar, H. Kornmeier, C. Ludewigt and A. Risch, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3290 (1991).
- [5] R. Kalus and D. Hrivnák, *Chem. Phys.* **278**, 21-29 (2001).
- [6] P. Paska, D. Hrivnák and R. Kalus, *Chem. Phys.* **286**, 237-248 (2003).
- [7] N.L. Doltsinis, *Mol. Phys.* **97**, 847-852 (1999).
- [8] N.L. Doltsinis, P.J. Knowles and F.Y. Naumkin, *Mol. Phys.* **96**, 749-755 (1999).
- [9] B.v. Issendorff, A. Holfmann and H. Haberland, *J. chem.. Phys.* **111**, 2513 (1999).
- [10] M. Amarouche, G. Durand and J.P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **88**(2), 1010 (1988).
- [11] W.R. Wadt, *Appl. Phys. Lett.* **38**(12), 1030 (1981).
- [12] J. Li, B.E. Bursten, B. Liang, and L. Andrews, *Science* **295**, 2242-2245 (2002).
- [13] A.B. Belonoshko, R. Ahuja and B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 165505 (2001).
- [14] A.K. McMahan, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 5344 (1986).
- [15] M. Ross and A.K. McMahan, *Phys. Rev. B* **21**, 1658 (1980).
- [16] A.P. Jephcoat, H.-k. Mao, L.W. Finger, D.E. Cox, R.J. Hemley and C.-s. Zha, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2670 (1987).
- [17] H. Cynn, C.S. Yoo, B. Baer, V. Iota-Herbei, A.K. McMahan, M. Nicol and S. Carlson, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4552 (2001).
- [18] K. Asaumi, *Phys. Rev. B* **29**, 7026 (1984).
- [19] M.S. Anderson and C.A. Swenson, *J. Phys. Chem.* **36**, 145-162 (1975).

- [20] A. Polian, J.M. Besson, M. Grimsditch, W.A. Grosshans, *Phys. Rev. B* **39**, 1332 (1989).
- [21] A. Di Cicco, A. Filipponi, J.P. Itié and A. Polian, *Phys. Rev. B* **54**, 9086 (1996).
- [22] D. Schiferl, R.L. Mills and L.E. Trimmer, *Solid State Commun.* **46**, 783 (1983).
- [23] A.N. Zisman, I.V. Alexandrov and S.M. Stishov, *Phys. Rev. B* **32**, 484 (1985).
- [24] D.A. Young, A.K. McMahan and M. Ross, *Phys. Rev. B* **24**, 5119 (1981).
- [25] J. Hama and S. Matsui, *Solid State Commun.* **37**, 889 (1981).
- [26] A.K. Ray, S.B. Trickey and A.B. Kunz, *Solid State Commun.* **41**, 351 (1982).
- [27] W. Caldwell, Jeffrey H. Nguyen, B.G. Pfrommer, F. Mauri, S.G. Louie and R. Jeanloz, *Science* **277**, 930 (1997).
- [28] C. Ronchi, *J. Nucl. Mater.* **96**, 314-328 (1981).
- [29] K. Syassen and W.B. Holzapfel, *Phys. Rev. B* **18**, 5826 (1978).
- [30] A.K. Ray, S.B. Trickey, R.S. Weidman, and A.B. Kunz, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 933 (1980).
- [31] M.I. Eremets, E.A. Gregoryanz, V.V. Struzhkin, H.-k. Mao, R.J. Hemley, N. Mulders and N.M. Zimmerman, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2797 (2000).
- [32] M. Ross, *J. chem.. Phys.* **56**, 4651 (1972).
- [33] K. Asaumi, T. Mori and Y. Kondo, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 837 (1982).
- [34] R. Reichlin, K.E. Brister, A.K. McMahan, M. Ross, S. Martin, Y.K. Vohra and A.L. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 669 (1989).
- [35] K.A. Goettel, J.H. Eggert, I.F. Silvera and W.C. Moss, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 665 (1989).
- [36] G. Faraci, S. La Rosa and A.R. Pennisi, *Phys. Rev. B* **43**, 9962 (1991).
- [37] Z.Tan, J.I. Budnick, D.M. Pease and F. Namavar, *Phys. Rev. B* **43**, 1987 (1991).
- [38] G. Faraci and A.R. Pennisi, *Phys. Rev. B* **56**, 12553 (1997).
- [39] G.Faraci, A.R. Pennisi and A. Terrasi, *Phys. Rev. B* **38**, 13468 (1988).

- [40] C. Templer, H. Garem and J.P. Riviere, *Philos. Mag. A* **53**, 667-675 (1986).
- [41] C. Templer, H. Garem, J.P. Riviere and J. Delafond, *Nucl. Instrum. Meth. In Phys. Research B* **18**, 24-33 (1986).
- [42] D.I. Potter and C.J. Rossouw, *J. Nucl. Mater. Science* **161**, 124-131 (1989).
- [43] D.J. Mazey and J.H. Evans, *J. Nucl. Mater.* **138**, 16-18 (1986).
- [44] C.J. Rossouw and S.E. Donnelly, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2960 (1985).
- [45] J.H. Evans and D.J. Mazey, *Scripta Metall.* **19**, 621-623 (1985).
- [46] J.Th.M. de Hosson, *Phys. Stat. Sol. (a)* **40**, 293 (1977).
- [47] R.J. Cox, P.J. Goodhenw and J.H. Evans, *Acta Metall.* **35**, 2497-2501 (1987).
- [48] R.C. Birtcher and A.S. Liu, *J. Nucl. Mater.* **165**, 101-109 (1989).
- [49] A.G. Cullis, T.E. Seidel and R.L. Meek, *J. Appl. Phys.* **49**, 5188 (1978).
- [50] M. Wittmer, J. Roth, P. Revesz and J.W. Mayer, *J. Appl. Phys.* **49**, 5207 (1978).
- [51] A. Vom Felde, J. Fink, Th. Müller-Heinzerling, J. Pflüger, B. Scheerer, G. Linker and D. Kaletta, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 922 (1984).
- [52] H.H. Andersen, J. Bohr, A. Johansen, E. Johnson, L. Sarholt-Kristensen and V. Sarganov, *Phys. Rev Lett.* **59**, 1589 (1987).
- [53] J.H. Evans and D.J. Mazey, *J. Phys. F* **15**, L1 (1985).
- [54] R.C. Birtcher and Jäger, *Nucl. Instrum. Methods B* **15**, 435 (1986).
- [55] J.H. Evans and D.J. Mazey, *J. Nucl. Mater.* **138**, 176 (1986).

Capítulo 3

Aspectos Teóricos

3.1 RBS (Rutherford Back-Scattering)

A medida de RBS consiste em incidir um feixe iônico (normalmente H^+ , He^+ ou He^{2+}) com corrente conhecida sobre um material e medir o número de partículas retro-espalhadas para cada energia possível dentro de um determinado ângulo sólido. Alguns dos objetivos desta técnica são: determinar quais os elementos químicos contidos e suas concentrações e, analisar o perfil de profundidade de um determinado material,

A espécie química do elemento alvo é determinada a partir da energia final do íon espalhado depois da colisão elástica. Pelo princípio da conservação da energia e *momentum*, conhecendo as energias inicial e final (E_0 e E_f) da partícula incidente, sua massa M_1 e seu ângulo de espalhamento θ , sabemos qual a massa da partícula alvo M_2 a partir da simples relação cinemática:

$$\frac{E_f}{E_0} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 = K(\theta), \quad (3.1)$$

sendo a razão acima também conhecida como fator cinemático K [1]. O número de átomos do alvo por unidade de área A_t é determinado a partir da probabilidade de colisão entre os íons do feixe incidente e os átomos do alvo. Esta probabilidade é obtida medindo o número total de íons espalhados detectados N_d para um determinado número conhecido de partículas incidentes N_i , conforme ilustrado geometricamente na Figura 3.1. A relação entre o número de partículas detectadas e A_t é dado pela seção de choque $\sigma(\theta)$, uma vez que a seção de choque diferencial dos átomos do alvo para o espalhamento dos íons a um ângulo θ em um determinado ângulo sólido diferencial centrado em θ é dada por [2,3]:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} d\Omega = \frac{N_d}{A_i N_i} \quad (3.2)$$

No caso de espectrometria de retro-espalhamento, como o ângulo sólido do detector é pequeno, definimos uma seção de choque diferencial média $\sigma(\theta)$:

$$\sigma(\theta) = \Omega^{-1} \int \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} d\Omega \quad (3.3)$$

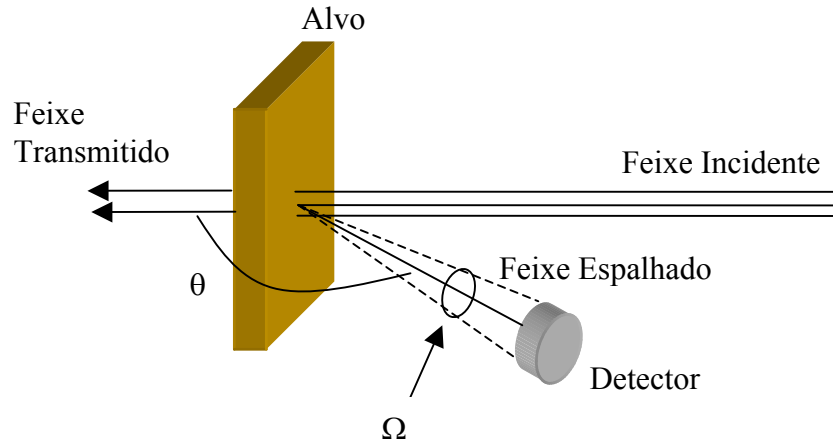


Figura 3.1- Esquema ilustrativo simplificado da geometria envolvida na medida de RBS.

Assumindo que a interação entre os íons incidentes e os átomos alvos seja unicamente a repulsão coulombiana entre os íons e os núcleos atômicos, ou seja, que o espalhamento seja devido exclusivamente a um potencial central então, se o parâmetro de impacto estiver entre b e $b+db$, o ângulo de espalhamento estará entre θ e $\theta+d\theta$ conforme ilustrado na Figura 3.2. Devido ao fato do potencial ser central, a relação entre b e θ deve ser simétrica em torno do eixo do feixe, de forma que:

$$\sigma(\theta) = \frac{-b}{\sin\theta} \frac{db}{d\theta} \quad (3.4)$$

Lembrando ainda o fato da força de interação ser central, utilizando a conservação de momentum e, fazendo a mudança do sistema de coordenadas do referencial do núcleo atômico para o referencial do laboratório, temos como resultado final:

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{(\{1 - [(M_1 / M_2) \sin \theta]^2\}^{1/2} + \cos \theta)^2}{\{1 - [(M_1 / M_2) \sin \theta]^2\}^{1/2}} \quad (3.5)$$

No caso em que $M_2 \gg M_1$ esta equação se reduz a:

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \left[\sin^{-4} \frac{\theta}{2} - 2 \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 + \dots \right] \quad (3.6)$$

Que, assumindo o alvo com massa infinita torna-se a seção de choque de espalhamento originalmente derivada por Rutherford.

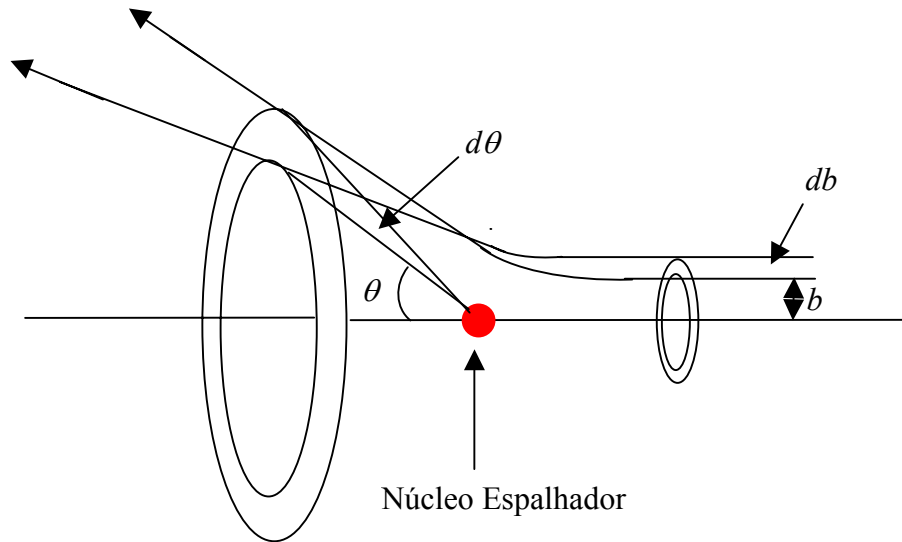


Figura 3.2- Relação entre o parâmetro de impacto b e ângulo de espalhamento θ . Maiores valores de b implicam em menores valores θ .

Ao penetrar em um meio material além do íon poder ser espalhado por um núcleo atômico, ele também interage com as camadas eletrônicas dos átomos perdendo assim,

energia para processos de excitação eletrônica. Embora o íon perca energia ao interagir com um núcleo atômico, como a seção de choque de espalhamento do íon por um núcleo é bem menor que a seção de choque dele com os elétrons, devido às dimensões nucleares, a maior parte da energia perdida por esse íon no interior do material é devido a interações com o meio eletrônico. Essa perda de energia, calculada por átomo, é cerca de 3600 vezes superior à perda por interações com o núcleo, o que faz com que a largura do pico na medida de RBS seja causada pela perda de energia devido a interações com elétrons [2,3].

A energia perdida por unidade de comprimento dE/dx por uma partícula alfa, por exemplo, ao penetrar em um material com $E \sim 1 \text{ MeV}$ é de cerca de 30 a 60 eV/Å. Para o caso de filmes finos podemos, com uma boa aproximação, assumir que a energia perdida pelo íon seja proporcional ao comprimento do seu caminho percorrido dentro do material, ou seja:

$$\Delta E_i = \int \frac{dE}{dx} dx \cong t \left. \frac{dE}{dx} \right|_i \quad (3.7)$$

Portanto, a energia da partícula a uma profundidade t antes de ser espalhada por um núcleo é dada por:

$$E(t) = E_0 - t \left. \frac{dE}{dx} \right|_i \quad (3.8)$$

Assumindo que o íon seja espalhado em um ângulo θ em um ponto t qualquer, de acordo com a equação (3.1), logo após a colisão a sua energia será $E_1(t) = K(\theta)E(t)$ e, portanto, ao sair do material;

$$E_1(t) = K(\theta)E(t) - \frac{t}{|\cos \theta|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_f = K(\theta)E(t) - t \left(K(\theta) \left. \frac{dE}{dx} \right|_i + \frac{1}{|\cos \theta|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_f \right) \quad (3.9)$$

No caso de um filme de espessura Δt , a largura ΔE do sinal de RBS medido será;

$$\Delta E = \Delta t \left(K(\theta) \frac{dE}{dx} \Big|_i + \frac{1}{|\cos \theta|} \frac{dE}{dx} \Big|_f \right) = \Delta t [S] \quad (3.10)$$

O fator $[S]$ é conhecido como fator de perda de energia de retro-espalhamento.

3.2 Interações da radiação com a matéria

Existem várias formas da radiação eletromagnética interagir com a matéria mas, inevitavelmente, todas elas envolvem a excitação do meio ou o espalhamento do fóton. A excitação de um átomo ocorre através da absorção do fóton, nesse processo o átomo pode ter um elétron promovido para um estado ligado desocupado ou, dependendo da energia do fóton, pode ter o elétron arrancado deixando o átomo ionizado (efeito foto-elétrico). No caso da foto-ionização por raios-x, o foto-elétron é arrancado de um nível de caroço após a absorção. O átomo excitado pode relaxar emitindo um fóton de raio-x por fluorescência, elétrons Auger ou elétrons secundários.

Os processos de espalhamento da radiação são divididos em elástico e inelástico. No espalhamento elástico (Thomson) não há perda de energia, ou seja, o comprimento de onda do fóton incidente é igual ao do fóton espalhado. Quando espalhados elasticamente por vários átomos, os fótons podem se combinar coerentemente causando interferência (espalhamento coerente), o que no caso de uma rede cristalina gera os padrões de difração. O espalhamento inelástico (Compton) ocorre entre um fóton e um elétron fracamente ligado, onde o fóton perde parte de sua energia para o elétron ao mudar de direção.

3.2.1 Espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS)

O espalhamento de raios-x a baixo ângulo é um método de difração e, portanto, é baseado em espalhamento coerente de fótons de raios-x pela matéria. O que significa que a amplitude final da interferência das ondas espalhadas por um material a um determinado

ângulo é a soma das amplitudes de todas as ondas espalhadas e que, a intensidade final é o quadrado do módulo da amplitude resultante. Como a magnitude da amplitude de cada onda é igual (assumiremos por convenção que seja igual a 1), a única diferença entre elas é a fase que, devido ao espalhamento ocorrer pela interação dos fótons com os elétrons, depende da distribuição de carga da partícula espalhadora [4].

Para calcular essa diferença de fase considere um feixe incidente sobre uma partícula com vetor de onda $\mathbf{S}_0 = (2\pi/\lambda)\hat{\mathbf{s}}_0$ e, com vetor $\mathbf{S} = (2\pi/\lambda)\hat{\mathbf{s}}$ após ser espalhado por um ângulo 2θ qualquer conforme ilustrado na figura 3.3, onde $\hat{\mathbf{s}}$ e $\hat{\mathbf{s}}_0$ são vetores unitários. A diferença de caminho óptico entre a onda espalhada em P pela espalhada em O é então $-\mathbf{r} \cdot (\hat{\mathbf{s}} - \hat{\mathbf{s}}_0)$, o que implica em uma diferença de fase entre as duas ondas de $-(2\pi/\lambda)\mathbf{r} \cdot (\hat{\mathbf{s}} - \hat{\mathbf{s}}_0)$. Definindo o vetor de espalhamento como $\mathbf{q} = (2\pi/\lambda)(\hat{\mathbf{s}} - \hat{\mathbf{s}}_0)$, a fase pode ser reescrita como $-\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$. Portanto, a amplitude total da combinação das duas ondas é:

$$F(\mathbf{q}) = a_o + a_p e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.11)$$

Logo, para o caso de um feixe espalhado por n centros espalhadores temos:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^n a_j e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (3.12)$$

Onde a_j são os fatores de espalhamento de cada centro espalhador. No caso do meio contínuo, considerando que a posição de um elétron não pode ser exatamente determinada faz-se necessário definir a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ que é o número de elétrons por unidade de volume. Como o fator de espalhamento de um volume infinitesimal $d^3\mathbf{r}$ isolado é dado pelo seu número eletrônico $\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$ a menos de um fator de fase, então o soma sobre todo o volume da partícula é dada por:

$$F(\mathbf{q}) = \int_V d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.13)$$

Portanto, temos que a amplitude final de espalhamento de raios-x por uma direção definida por um vetor de espalhamento \mathbf{q} , é igual à transformada de Fourier da distribuição de densidade eletrônica da partícula espalhadora [4].

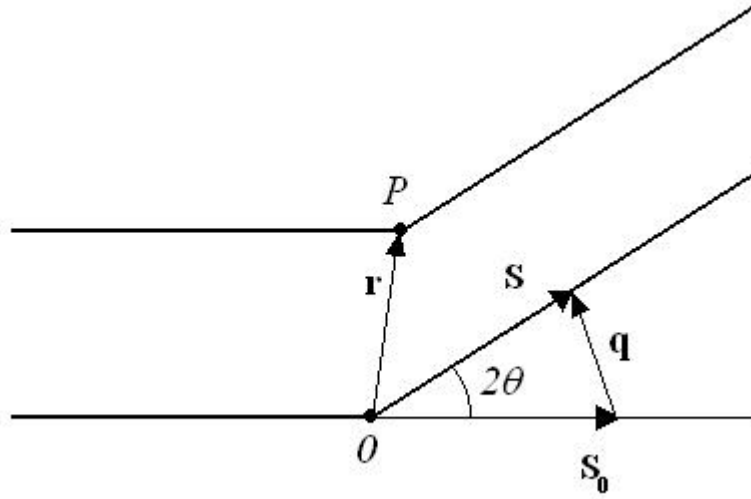


Figura 3.3-Feixe monocromático de raios-x sendo espalhado por um ângulo 2θ devido a dois pontos espalhadores distantes por um vetor \mathbf{r} .

No caso do espalhamento por uma partícula com distribuição de carga esfericamente simétrica, como ocorre para alguns átomos por exemplo, a amplitude F pode ser escrita como:

$$F(q) = 4\pi \int_V dr \rho(r) r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} \quad (3.14)$$

Para espalhamentos em pequenos ângulos, ou seja, $q \rightarrow 0$, a amplitude se reduz a:

$$F(q) = 4\pi \int_V dr \rho(r) r^2 \quad (3.15)$$

Portanto, para espalhamentos de raios-x a ângulos pequenos por um átomo neutro de número atômico Z , a amplitude F assume o próprio valor do número atômico, ou seja, $q \rightarrow 0 \Rightarrow F(q) \rightarrow Z$.

3.2.1.a Intensidade espalhada.

Conforme já mencionamos no início desta seção, a intensidade final espalhada em uma direção determinada pelo vetor de espalhamento \mathbf{q} é igual ao módulo do quadrado da amplitude da onda espalhada nesta mesma direção. Logo, matematicamente escrevemos:

$$I(\mathbf{q}) = F(\mathbf{q})F^*(\mathbf{q}) = \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)} \quad (3.16)$$

Definindo-se uma função de autocorrelação $P(\mathbf{r})$ tal que:

$$P(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}), \quad (3.17)$$

com $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \text{constante}$, podemos reescrever a intensidade na forma de uma transformada de Fourier.

$$I(\mathbf{q}) = \int d^3\mathbf{r} P(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.18)$$

A função de autocorrelação $P(\mathbf{r})$, conhecida como função de Patterson, expressa a correlação entre as densidade medidas em quaisquer dois pontos separados por um vetor \mathbf{r} . Ou seja, é um fator que é determinado pela estrutura do objeto, contendo informação sobre seu tamanho e forma. Como a intensidade é dada pelo transformada de Fourier de $P(\mathbf{r})$ então, ela é unicamente determinada pela estrutura do objeto espalhador. Conseqüentemente, pela transformada inversa de $I(\mathbf{q})$ obtemos a função de autocorrelação [4-7]:

$$P(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3} \int d^3\mathbf{q} I(\mathbf{q})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.19)$$

A partir das equações (3.18) e (3.19) observamos que existe uma reciprocidade entre o espaço real e o recíproco. Como eles estão conectados apenas pela fase $\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}$, quando aumentamos \mathbf{r} e diminuimos \mathbf{q} pelo mesmo fator, continuamos obtendo o mesmo resultado.

Portanto, partículas grandes vão apresentar um padrão de difração concentrado em ângulos pequenos, isto é, partículas grandes têm o pico de intensidade do espectro de espalhamento mais estreito.

Até o momento, discutimos o espalhamento devido a partículas no vácuo entretanto, normalmente estamos interessados em caracterizar centros espalhadores imersos em algum ambiente mais complexo como em materiais sólidos e líquidos. Sob essa condição, apenas a diferença entre a densidade eletrônica das partículas ρ_2 e a densidade do meio que contém essas partículas ρ_1 pode ser detectada (dentro desse contexto a expressão partícula ou centro espalhador pode se referir tanto a partículas formadas por moléculas ou qualquer outro tipo de material como por falta de matéria, como vacâncias ou poros em matrizes sólidas por exemplo). Portanto, a intensidade espalhada será proporcional ao contraste das partículas em relação ao meio $(\rho_2 - \rho_1)^2 = \Delta\rho^2$ [7].

Esse contraste é proporcional ao invariante Q (também conhecido como invariante de Porod), que é uma integral característica da intensidade espalhada:

$$Q = \int_0^{\infty} dq I(q) q^2 = 2\pi^2 \phi_1 \phi_2 \Delta\rho^2 V \quad (3.20)$$

O nome invariante vem do fato de que, dado um valor constante para o contraste e para as frações volumétricas ϕ_1 e ϕ_2 , esta integral é independente da geometria das partículas [5-7].

G. Porod também mostrou que a intensidade espalhada a grandes valores de q ($q \gg L^{-1}$), onde L é alguma medida característica das partículas, contém informações sobre a estrutura da interface que separa os dois meios e que a área superficial dessa interface e o volume total das partículas se relaciona com a intensidade pela equação:

$$\frac{S}{V} = \frac{1}{2\pi\Delta\rho^2 V} \lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I(q) = \frac{\pi\phi_1\phi_2}{Q} \lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I(q) \quad (3.21)$$

Esta lei é válida para valores de q relativos a tamanhos maiores que a ordem da espessura da interface entre centros espalhadores e o meio.

3.2.1.b Sistemas monodispersos e polidispersos

Para um sistemas polidisperso de esferas com mesma densidade eletrônica, a intensidade espalhada deve ser calculada levando-se em consideração a quantidade relativa de partículas e amplitude de espalhamento para cada valor de raio R . Logo, matematicamente temos:

$$I(q) = \int_0^{\infty} dR \Phi^2(q, R) N(R) \quad (3.22)$$

Com

$$\Phi(q, R) = 4\pi R^3 \Delta\rho \left[\frac{\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right] \quad (3.23)$$

Onde $N(R)$, conhecida como função de distribuição de tamanhos dos centros espalhadores, é o número relativo de partículas de raio R e, $\Phi(q, R)$ é a amplitude de espalhamento para um vetor de espalhamento com magnitude q devido a uma esfera com raio R . Já no caso de um sistema polidisperso qualquer com partículas orientadas aleatoriamente, o espalhamento terá simetria esférica portanto, podemos calcular a intensidade espalhada fazendo uma média da amplitude de espalhamento em todas as direções ou seja:

$$\langle \Phi^2(q, R) \rangle = i_0(q, R) \quad (3.24)$$

$$I(q) = \int_0^{\infty} dR N(R) i_0(q, R) \quad (3.25)$$

Portanto, um sistema polidisperso isotrópico pode ser tratado com uma boa aproximação como sendo um sistema polidisperso de esferas.

Assim como no caso de sistemas monodisperso calculamos a função de autocorrelação, também conhecida como distribuição de distâncias no interior do centro espalhador, para identificarmos sua estrutura, no caso polidisperso faz-se necessário

calcular a função de distribuição de volumes $D(R)$ que no caso particular de partículas esféricas é dada por:

$$D(R) = \frac{4}{3} \pi R^3 N(R) \quad (3.26)$$

Essa função é a fração de volume ocupado pelas partículas com raio R .

3.2.1.c Aproximação de Guinier

No caso de um sistema monodisperso de partículas esféricas, expandindo a função de Debye em série de McLaurin para pequenos ângulos e, substituindo esta série até o termo de segunda ordem na intensidade espalhada, Guinier mostrou que a intensidade nessa região pode ser descrita como uma função gaussiana:

$$I(q) = I(0) e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} \quad (3.27)$$

Esta equação é conhecida com lei de Guinier, da mesma forma, para sistemas monodispersos de partículas na forma de bastão ou partículas planas, por exemplo, a lei de Guinier tem respectivamente as formas:

$$I(q) = I(0) e^{-\frac{q^2 R_g^2}{2}} \quad \text{e} \quad I(q) = I(0) e^{-q^2 R_g^2} \quad (3.28)$$

Sendo o raio de giro da partícula R_g , em um sistema monodisperso onde a integral é sobre o volume da partícula, dado por:

$$R_g^2 = \frac{\int_V d^3 \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) r^2}{\int_V d^3 \mathbf{r} \rho(\mathbf{r})} \quad (3.29)$$

Portanto, o início da curva de espalhamento pode ser descrito a partir de dois parâmetros, $I(0)$ caracterizando a quantidade total de espalhamento pela matéria e, R_g contendo informação sobre a sua distribuição de carga. No caso de um sistema polidisperso de partículas esféricas, por exemplo, cada partícula apresenta um valor para o raio de giro de acordo com suas dimensões portanto, faz-se necessária a obtenção de uma média ponderada de todos os raios de giro existentes no sistema R_G , conhecida como raio de Guinier.

Assumindo que $n(r)$ seja o número de elétrons por partícula, $R_g(r)$ o raio de giro de uma partícula de raio r e, $N(r)$ sua concentração no material em estudo, o raio de Guinier resultante será dado por:

$$R_G^2 = \frac{\int dr N(r) n^2(r) R_g^2(r)}{\int dr N(r) n^2(r)} \quad (3.30)$$

Para um sistema monodisperso de partículas esféricas, em forma de bastão ou planas, por exemplo, o raio de giro está relacionado às dimensões geométricas das partículas por:

$$\begin{array}{ll} \text{Esfera} & R_g^2 = \frac{3}{5} r^2 \\ \text{Bastão} & R_g^2 = 2R^2 \\ \text{Plano} & R_g^2 = \frac{1}{12} t^2 \end{array} \quad (3.31)$$

Onde r é o raio de esfera, R o raio do bastão e t a espessura do plano. Já para um sistema polidisperso de partículas esféricas, o raio de Guinier está relacionado à geometria por:

$$R_G^2 = \frac{3}{5} \frac{\int dr N(r) r^8}{\int dr N(r) r^6} \quad (3.32)$$

Como a equação de Guinier é obtida a partir de algumas aproximações, existem alguns limites fora dos quais ela não pode ser aplicada. Entre eles, o fato dela ser derivada para ângulos muito pequenos fazendo com que ela seja válida apenas na região em que a condição $qR_g < 1$ seja satisfeita. Dada a dependência de $I(q)$ com R_g por essa equação, na região em que ela for válida a curva de $\ln I(q)$ por R_g^2 é linear [5-7].

3.2.2 Absorção de Raios-X (XAS)

Para fótons com energia inferior a 10^5 eV, além de não haver produção de pares, as seções de choque de espalhamentos elásticos e inelásticos são muito pequenas comparadas com a seção de choque de absorção. Portanto, a interação entre um fóton de raios-x e a matéria é praticamente dominada pela absorção

O coeficiente de absorção μ de um material, que é uma função da energia do fóton incidente, é definido como:

$$I_t = I_o e^{-\mu(E)x} \quad (3.33)$$

onde I_o é a intensidade da radiação incidente, I_t é a intensidade transmitida e x é a espessura do material.

O espectro de absorção de raios-x, geralmente, apresenta uma absorção ligeiramente decrescente com o aumento da energia (pré-borda), quando a energia do fóton é suficiente para excitar um elétron ligado aparece um pico no espectro de absorção, conhecido como borda de absorção. Cada borda de absorção está relacionada a um átomo específico presente no material, mais especificamente, a uma transição quântica que excita um elétron atômico de um determinado nível de caroço para estados desocupados ou para o contínuo. A nomenclatura dada às bordas reflete o orbital a partir do qual o elétron é excitado. Por exemplo, a borda K é referente à energia mínima necessária para retirar um elétron do orbital 1s para um estado logo acima do nível de Fermi (Figura 3.4).

Para um átomo isolado o coeficiente de absorção diminui monotonicamente em função da energia após a borda. Para átomos em moléculas ou em estado condensado uma

estrutura fina aparece no coeficiente de absorção após a borda de absorção devido à interação entre o foto-elétron e os átomos vizinhos (Figura 3.5).

Quando o fotoelétron tem energia cinética de aproximadamente 15eV ou mais, essa energia é grande se comparada com sua energia de interação com os átomos vizinhos (~3eV). Nesse caso a interação com o meio pode ser tratada como uma perturbação sobre o átomo isolado [8]. A estrutura fina do espectro nessa região recebe o nome de oscilações EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Já a parte do espectro em torno da borda é a região de XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*). Nessa região, o potencial de interação dos átomos vizinhos com o fotoelétron não pode ser tratado apenas como uma perturbação, levando assim a cálculos mais extensos.

Para átomos pesados como o Xenônio, por exemplo, que está sendo estudado nesse trabalho, apenas o estado final do fotoelétron é perturbado pelos vizinhos, um estado inicial de um elétron de caroço pode ser tratado como não sendo afetado devido à blindagem das camadas eletrônicas mais externas.

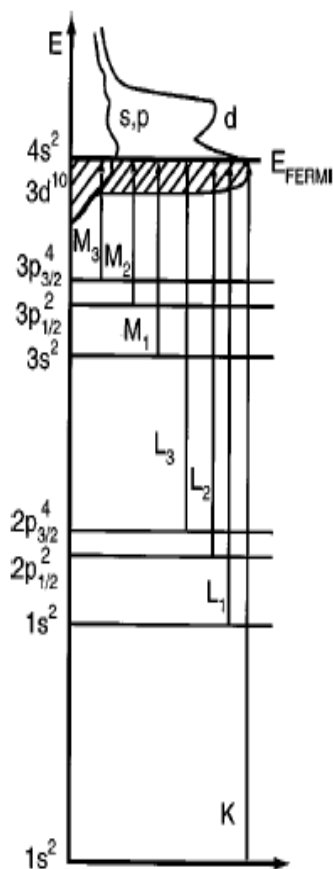


Figura 3.4- Relação entre as bordas de absorção K, L e M e suas correspondentes excitações eletrônicas. As setas indicam a energia mínima necessária para excitar um elétron de cada orbital.

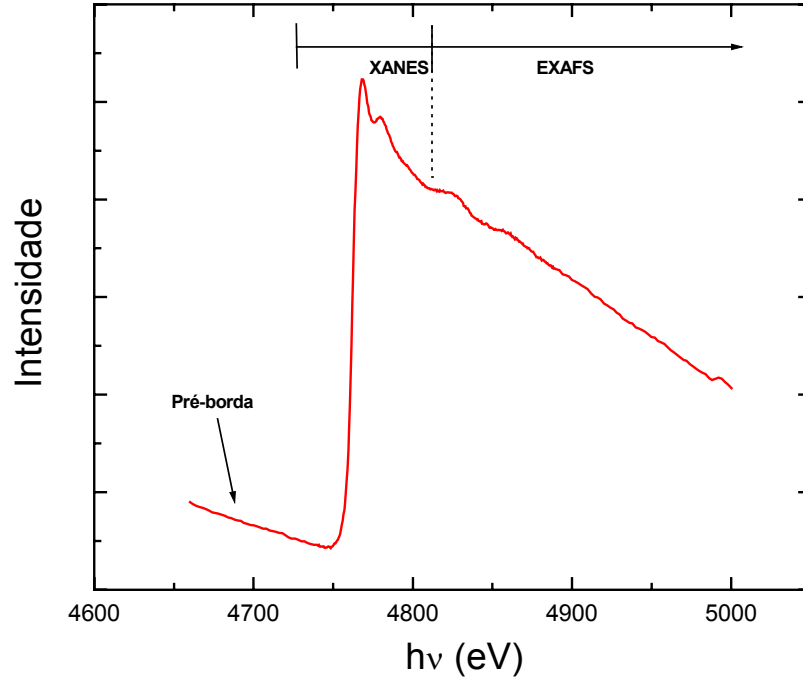


Figura 3.5- Espectro de absorção de raios-x obtido na borda L_3 do átomo de Xe para a amostra de 9.6GPa de stress intrínseco. Nesse espectro são indicadas as regiões de XANES e EXAFS.

3.2.2.a EXAFS e XANES

Para um átomo isolado o fotoelétron pode ser representado por uma onda esférica saindo do átomo, conforme mostrado na Figura 3.6 pela linha sólida. Os átomos vizinhos irão espalhar esta onda como indicado nas linhas pontilhadas. O estado final será uma superposição da onda inicial com a espalhada. A absorção de raios-x é dada pelo elemento de matriz entre o estado inicial e final, ou seja, de acordo com a regra de ouro de Fermi, o coeficiente de absorção μ é dado por;

$$\mu(E) \propto |\langle \psi_f | \hat{e}r | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \rho(E_f) \quad (3.34)$$

onde $|\psi_f\rangle$ e $|\psi_i\rangle$ são os estados inicial e final respectivamente, \hat{e} é o vetor polarização do campo elétrico do fóton e r o vetor de coordenação do elétron [9]. O delta de Dirac é

apenas um fator que garante a conservação de energia. No nosso caso o estado inicial é o elétron na camada atômica e o estado final é o elétron excitado na forma de um fotoelétron.

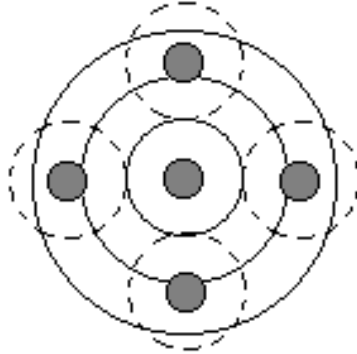


Figura 3.6-Esquema da emissão e retro-espalhamento de um fotoelétron.

As ondas retro-espalhadas irão sofrer interferência construtiva ou destrutiva com a onda inicial dependendo da fase relativa entre elas e, portanto, a amplitude da função de onda eletrônica irá aumentar ou diminuir, respectivamente, modificando a probabilidade de absorção dos raios-x. Com a variação da energia do fóton, o seu comprimento de onda também varia, o que implica em uma mudança na fase relativa das duas ondas, como a função de onda do estado final é modulada devido ao padrão de interferência, o coeficiente de absorção apresenta uma estrutura fina. Como resultado, notamos facilmente que a absorção consiste de uma contribuição do átomo central sozinho (μ_0) e de uma contribuição dos espalhamentos do foto-elétron pelos átomos vizinhos, de forma que o coeficiente μ após a borda de absorção pode ser escrito como;

$$\mu(E) = \mu_0(E)[1 + \chi(E)] \quad (3.35)$$

onde $\chi(E)$ é a parte oscilatória do coeficiente de absorção, ou seja, é a função que descreve a sinal de EXAFS, também conhecida como função de EXAFS. O coeficiente $\mu_0(E)$ não é equivalente a absorção de um átomo isolado, uma vez que sua configuração eletrônica é alterada devido aos potenciais dos seus vizinhos. Embora esse coeficiente tenha efeitos de estado sólido, as informações sobre as distâncias, ângulos de ligação e número de

coordenação da vizinhança estão contidas em $\chi(E)$, pois este é o sinal gerado pelo espalhamento dos átomos vizinhos. Essa função, partindo do princípio que estamos considerando apenas a bordas K e L, é dada por:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{S_0^2 N_j}{k R_j^2} |f_j(\pi, k)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j / \lambda(k)} \text{sen}(2kR_j + \psi_j(k)) \quad (3.36)$$

A oscilação EXAFS é dada como função do número de onda do foto-elétron k que é dado por:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (h\nu - E_F)} \quad (3.37)$$

onde m é a massa do elétron e E_F é a energia de Fermi do sistema. A soma em j é feita sobre todas as esferas de coordenação, sendo N_j o número de átomos a uma distância R_j do átomo absorvedor. O fator $|f_j(\pi, k)|$ é a amplitude de retro-espalhamento do átomo na j -ésima esfera de coordenação. Como o retro-espalhamento é um fenômeno de natureza ressonante então, a amplitude de retro-espalhamento assume valores maiores para foto-elétrons com energias iguais às energias dos orbitais do átomo espalhador [10].

Devido ao fato de cada átomo possuir uma configuração eletrônica única no estado fundamental, diferente da configuração de qualquer outro átomo com número atômico diferente, para cada valor de Z existe um único padrão de retro-espalhamento como função do número de onda k do foto-elétron espalhado. Assim como pode ser observado na Figura 3.7 para átomos com Z pequeno, $|f_j(\pi, k)|$ é grande para pequenos valores de k e diminui rapidamente com o aumento de k . A medida que Z aumenta aparece um máximo em valores intermediários de k . Esse máximo ocorre para valores de k maiores a medida que Z aumenta. Os átomos com Z mais elevado mostram dois máximos com valores elevados de $|f_j(\pi, k)|$ estendendo para valores grandes de k .

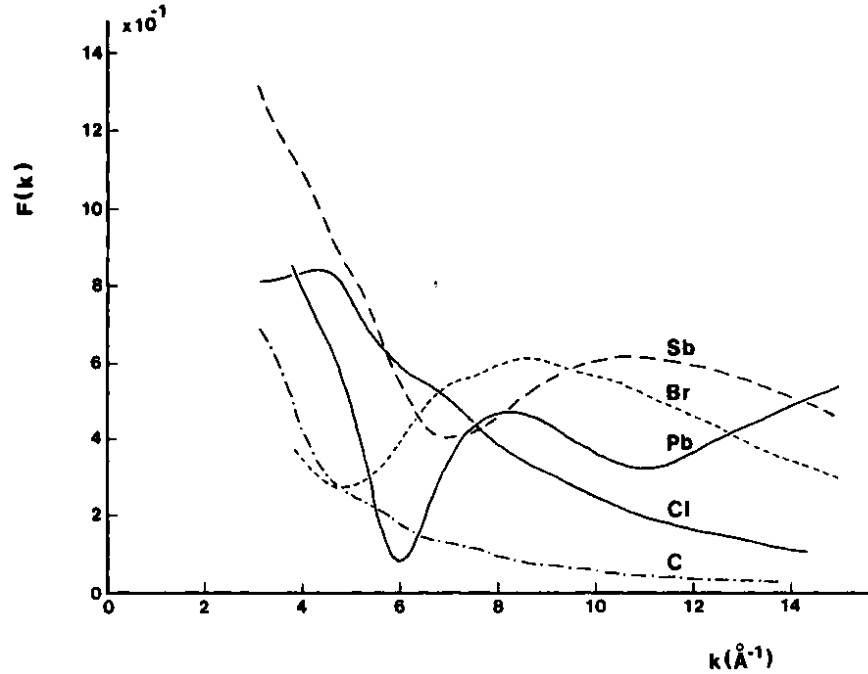


Figura 3.7- Amplitude de retro-espalhamento $|f_j(\pi, k)|$ como função de k para os átomos de carbono, cloro, chumbo, bromo e antimônio. Note a variação com o aumento do número atômico dos átomos. Figura retirada da referência [8].

A fase da função apresenta dois termos, o primeiro $2kR_j$ é devido à distância percorrida pelo elétron ao sair do átomo absorvedor e voltar, o segundo é dividido em duas contribuições:

$$\psi_j(k) = \varphi_j(k) + 2\delta_l(k) \quad (3.38)$$

O termo $\varphi_j(k)$ é uma diferença de fase introduzida pelo espalhamento por um átomo vizinho a uma distância R_j e, $2\delta_l(k)$ é devido ao potencial do próprio átomo absorvedor. O fator 2 indica o fato do foto-elétron estar sob a ação desse potencial ao sair e ao voltar para o átomo e o índice l refere-se à paridade do estado final do elétron. Como um elétron excitado a partir de um estado inicial s tem como estado final um estado de simetria p , então, para as bordas K e L_1 ($1s$ e $2s$ respectivamente) o índice assume o valor $l=1$. Para as bordas L_2 e L_3 ($2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$) temos $l=0$ ou $l=2$ pois estes podem ter um estado final com simetria s ou d . Assim como a amplitude de retro-espalhamento, a fase $2\delta_l(k)$ também é

característica de cada átomo, seu comportamento é mostrado para alguns átomos na Figura 3.8.

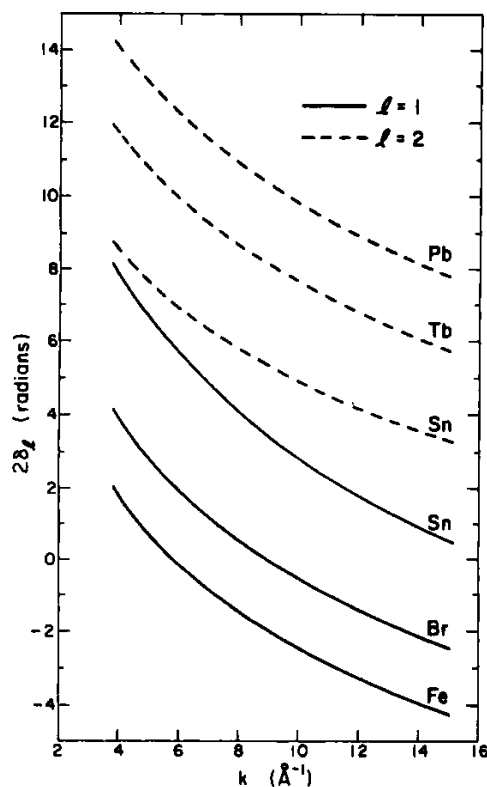


Figura 3.8- Diferença de fase causada pelo potencial do átomo central como função de k para alguns átomos conforme calculado em [8].

O termo σ^2 é o fator de Debye-Waller, este fator mede o desvio da posição R_j do átomo vizinho que pode ser atribuída à desordem estrutural e à vibração térmica. É importante notar que o fator σ^2 encontrado em EXAFS não é o mesmo fator de Debye-Waller da difração. Na difração o desvio médio quadrático é relativo à posição de cada átomo na rede enquanto o desvio em EXAFS diz respeito à posição relativa do átomo espalhador em relação ao absorvedor.

Na teoria de EXAFS também devemos considerar os efeitos de interação com múltiplos corpos, esses efeitos são representados na equação por dois fatores: O primeiro deles é o fator de redução de amplitude das oscilações EXAFS S_0^2 . Nesse fator são consideradas as interações do elétron excitado pelo raio-x (elétron ativo) com os outros

elétrons do átomo absorvedor (elétrons passivos). O outro termo, o livre caminho médio λ é a distância média que um elétron percorre antes de sofrer um espalhamento inelástico. Portanto, este é o termo da equação onde é considerada a perda de coerência do foto-elétron excitado com o seu estado inicial devido às interações com os elétrons dos átomos vizinhos, o que resulta em uma atenuação do sinal de EXAFS. O efeito de λ é equivalente ao tempo de vida finito do estado excitado. Esse tempo médio que o elétron demora a perder a coerência é dado pela simples relação:

$$\tau = \frac{\lambda}{v} \quad (3.39)$$

onde a velocidade v do elétron é $v = \hbar k / m$ [8].

A região de EXAFS é dominada por espalhamentos simples, isto é, espalhamentos envolvendo somente o átomo absorvedor e uma determinada esfera de vizinhos, não necessariamente da primeira esfera de coordenação. Para altas energias cinéticas do fotoelétron a aproximação da equação (3.36) é válida. No entanto, para energias logo acima da borda no espectro de absorção (baixas energias cinéticas), seu caminho médio é grande, da ordem de 10 a 100Å, aumentando a probabilidade de espalhamentos múltiplos (Figura 3.9). Logo, o elétron não pode mais ser tratado na aproximação do elétron livre. E conseqüentemente, para essa região de energia, a aproximação 3.36 não é válida. Portanto, a região descrita por EXAFS começa para energias da ordem de 50eV acima da borda de absorção. A estrutura fina de absorção na região de energias próximas a borda é descrita pela teoria de XANES [8,9].

Como o regime de EXAFS é dominado por espalhamentos simples, a informação que ele contém é puramente geométrica e pode ser facilmente extraída; a função de correlação de pares, ou função radial, pode ser obtida essencialmente pela transformada de Fourier das oscilações EXAFS (função χ) [8-10,12-14]. No regime de XANES, entretanto, o espalhamento múltiplo do elétron excitado é sensível aos detalhes do arranjo espacial dos átomos vizinhos do absorvedor, não apenas às suas distâncias radiais mas, também às suas orientações relativas e ângulos de ligação.

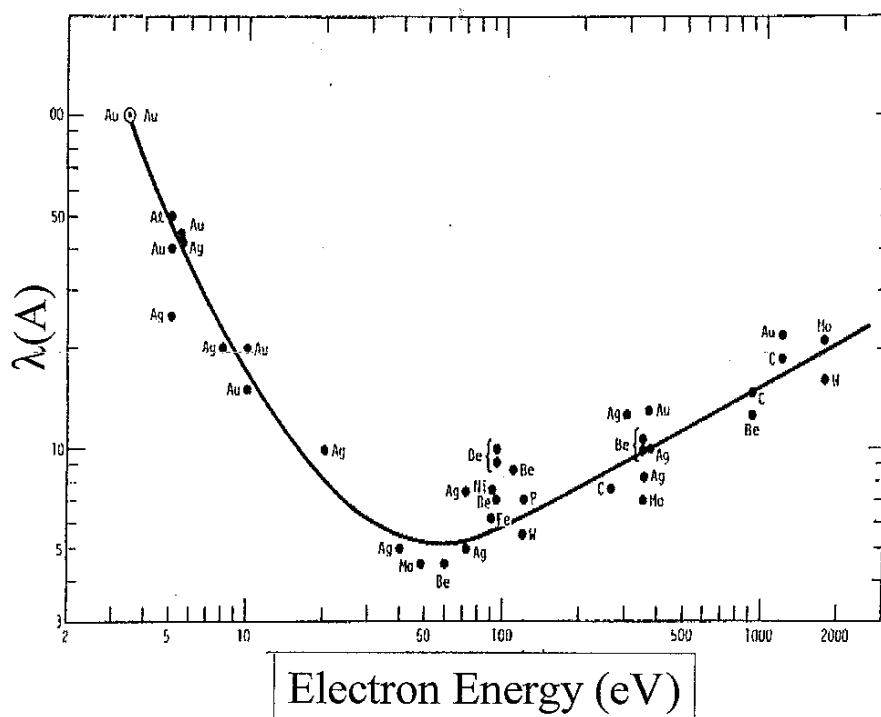


Figura 3.9- Livre caminho médio do elétron excitado em função da sua energia cinética. A linha é uma curva universal que, sugere que λ não depende da átomo espalhador mas, apenas da energia cinética do elétron. Figura retirada das referências [8,10].

Na região de XANES, ao contrário de EXAFS, os elétrons são promovidos para estados desocupados logo acima do potencial químico E_F . Como, devido à onda espalhada, a densidade de estados finais muda e, conseqüentemente a densidade de carga também muda, a forma da borda de absorção de um mesmo elemento é diferente em diferentes ambientes químicos. Nos casos onde um orbital ou banda para o qual o fotoelétron pode ser ejetado possui uma alta densidade de estados desocupados, a absorção nessa região é elevada, quando isso ocorre na borda chamamos essa transição de linha branca [8,15]. Como os elétrons de camada d formam bandas altamente localizadas em energias, essas bandas têm uma alta densidade de estados. Em metais de transição, por exemplo, a camada d é preenchida apenas parcialmente de tal forma que o nível de Fermi fica dentro da banda d , logo, normalmente eles apresentam uma linha branca bem proeminente nas bordas L_2 e L_3 . O mesmo ocorre para os gases nobres Ar, Kr e Xe que possuem a borda d completamente desocupada.

Da mesma forma que a densidade eletrônica é influenciada pelo ambiente químico, a energia de ligação desses estados desocupados também é alterada, resultando em um deslocamento da borda de absorção para energias maiores ou menores.

Um elétron de baixa energia cinética é fortemente espalhado e, possivelmente, várias vezes pelos átomos da vizinhança. Ao contrário do espalhamento simples, que é predominante na região de altas energias, o espalhamento múltiplo é altamente dependente dos ângulos entre os espalhadores e é, portanto, muito sensível ao ambiente local do átomo absorvedor [8,15].

Referências

- [1] M.H. Tabacniks, Apostila de Análise de Filmes Finos por Pixe e RBS (LAMFI).
- [2] W.K. Chu, J.W. Mayer and M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York, (1978).
- [3] L.C. Feldman and J.W. Mayer, *Fundamentals of surface and thin film analysis*. North
- [4] G.N. Ramachandran and R. Srinivasan, *Fourier Methods in Crystallography*, John Wiley & Sons, New York 1970.
- [5] O. Glatter and O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, academic Press, London 1982.
- [6] L.A. Feigin and D.I.Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*, Plenum Press, New York 1987.
- [7] Rogério Junqueira Prado, Tese de Doutorado, IF, USP (2001).
- [8] D.C. Koningsberger and R. Prins. *X-Ray Absorption – Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. John Wiley & Sons, 1988.
- [9] B.K. Teo. *EXAFS Principles and data analysis*. Springer Verlag, 1986.
- [10] D.C. Koningsberger, B.L. Mojet, G.E. van Dorssen and D.E. Ramaker, Topics in Catalysis **10** (2000) 143-155.
- [11] G.A. Samorjai. *Chemistry in two dimensions: surfaces*. Cornell University, 1981.
- [12] D.E. Sayers and E.A. Stern, Phys. Rev. Lett. **27**, 1204 (1971).
- [13] J.W. Cook, Jr. and D.E. Sayers, J. Appl. Phys. **52**(8), 5024 (1981).
- [14] P.A. Lee and J.B. Pendry, Phys. Rev. Lett. **11**, 2795 (1975).
- [15] L. Campbell, PhD thesis, University of Washington (2002).

Capítulo 4

Parte Experimental

4.1 Deposição das Amostras

As amostras de carbono amorfo estudadas nesse trabalho foram depositadas pela técnica de *IBAD* (*Ion Beam Assisted Deposition*). A Figura 4.1 apresenta um esquema do sistema de deposição existente em nosso laboratório que consiste em uma câmara de alto vácuo com dois canhões de íons do tipo *Kauffman*. Um dos canhões é utilizado para o *sputtering* (pulverização) do alvo de grafite, que é responsável pela formação do filme, e o outro se encontra posicionado na direção do substrato, que é o canhão utilizado para o bombardeio do filme durante o seu crescimento (*assisting*), o que acaba ocasionando a incorporação no filme de átomos do elemento utilizado no feixe iônico. Portanto, a implantação do elemento utilizado no bombardeio ocorre durante a própria deposição do filme e não posteriormente. Isto garante uma certa uniformidade na distribuição dessa impureza dentro do filme, ao contrário do que é normalmente observado em sistemas cuja implantação ocorre por meio de bombardeamento em um material previamente preparado [1-4].

Para a confecção de nossas amostras utilizamos o xenônio em nossos canhões *Kauffman* como gás tanto para o processo de pulverização (*Sputtering*) do alvo de grafite quanto para o bombardeamento do filme durante a deposição. O alvo de grafite foi bombardeado a uma energia constante de 1500 eV. Os filmes foram depositados a uma temperatura de 150°C, a energia de bombardeamento (*Assisting*) foi variada de 0 até 400 eV. A pressão base da câmara de deposição foi de 10^{-5} Pa, enquanto, durante a deposição ela foi mantida em 6×10^{-2} Pa. Além disso, este bombardeio do filme com íons de gases nobres introduz pressão na rede (stress intrínseco- vide apêndice A) que pode ser controlada

com a energia do feixe (energia de *assisting*) [5]. Na figura 4.2 é mostrada a dependência do stress de filmes de carbono em função da energia de *assisting*.

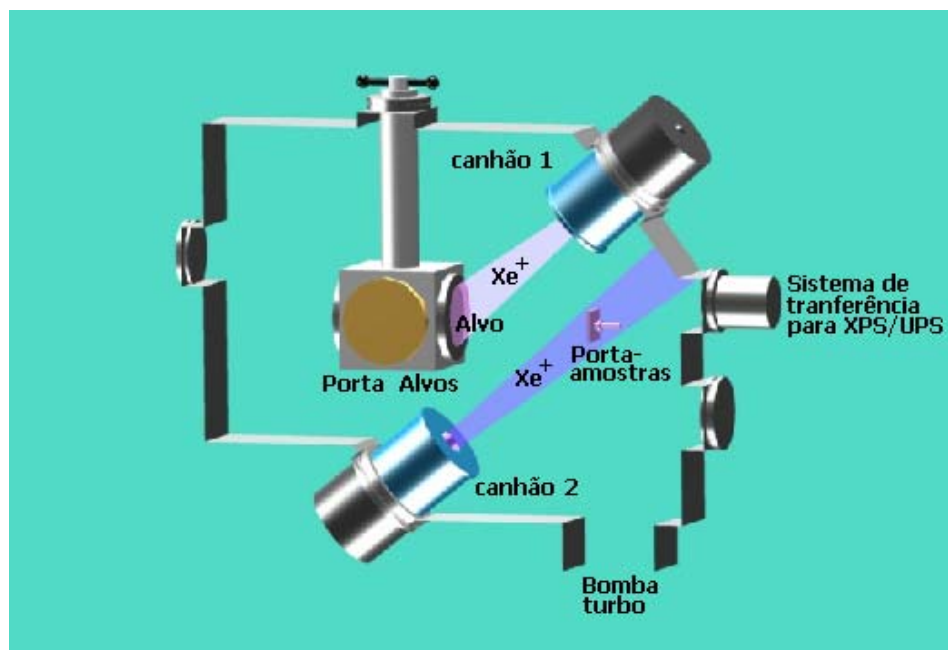


Figura 4.1 - Sistema de deposição de filmes IBAAD, usando dois canhões de íons. Um dos canhões é utilizado para realizar sputtering do alvo, e o segundo canhão, direcionado para a amostra, é utilizado para implantarmos os gases nobres no filmes e tensionar o filme.

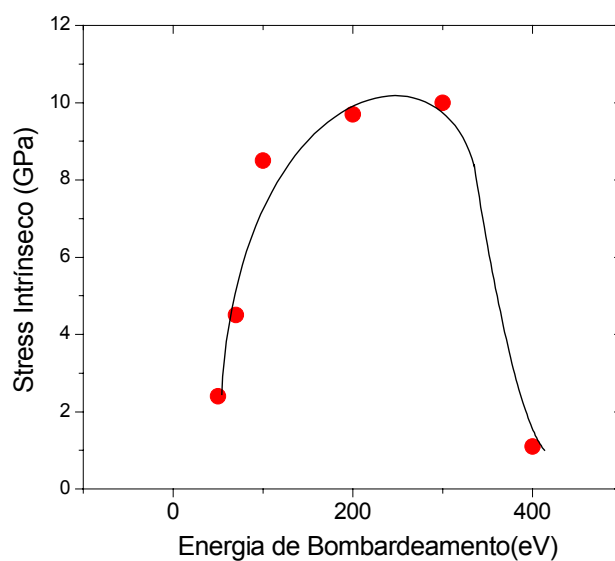


Figura 4.2- Stress intrínseco dos filmes de carbono em função da energia dos íons de assistinhg de Xe no sistema de dual ion beam sputtering.

Os filmes foram depositados em substratos de silício intrínseco, para as medidas do stress, em silício dopado, para as medidas de EXAFS e em kapton para medidas de SAXS. Os substratos dopados são utilizados para evitar carregamento durante as medidas de EXAFS. Os resultados mostraram que os filmes estão altamente estressados e portanto conveniente para a realização dos estudos. A espessura média dos filmes é de cerca de 100nm.

4.2 Medidas de RBS

As medidas de RBS foram realizadas no LAMFI (Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP). O equipamento consiste basicamente de uma fonte de íons, um acelerador linear, um quadrupolo, um dipolo e uma câmara de análises.

Devido ao fato de ter sido projetado para a produção de íons He^- , essa fonte recebe o nome de fonte *Alphatross*. Seu princípio de funcionamento consiste inicialmente em gerar um plasma ionizando do gás hélio a partir de uma fonte de rádio-freqüência de 100MHz. Os íons são então acelerados por um potencial de 6KV em direção a um outro compartimento que recebe o nome de compartimento de troca onde, utilizando armadilhas geladas de freon, está confinada uma certa quantidade de vapor de rubídio. Ao entrar em contato com esse vapor o íon He^+ recebe dois elétrons, ficando assim com carga negativa. Esse feixe negativo é então acelerado por uma tensão de 14KV e injetado no acelerador [6].

O acelerador consiste em um tubo mantido em alto vácuo que possui as suas extremidades, região de entrada e de saída, aterradas e uma alta tensão (potencial de aceleração) no centro. Quando o feixe negativo proveniente da fonte *Alphatross* entra no acelerador, ele é acelerado até o centro do tubo onde, devido ao trocador de carga (*stripper*) gasoso (N_2) e ao próprio potencial acelerador, os íons sofrem uma inversão de carga ao perderem dois ou três elétrons, tornando-se íons He^+ ou He^{++} respectivamente. O número de elétrons perdidos pelo He^- depende da pressão do gás N_2 , sendo $2,0 \times 10^{-5}$ torr para a produção de He^{++} e, $2,0 \times 10^{-6}$ torr para He^+ . Após a troca de cargas os íons são repelidos do terminal em direção à saída do acelerador.

Ao sair do tubo os íons passam por um quadrupolo que é responsável pela focalização do feixe e, em seguida por um dipolo, onde o feixe é defletido e, conseqüentemente tanto a energia quanto a massa dos íons são filtradas (força de Lorentz). O feixe entra na câmara de análise e incide sobre a amostra. Os feixes espalhados podem ser detectados por um detector de barreira de superfície, que mede a energia de cada partícula detectada, localizado a 170° em relação ao ângulo de incidência ou por um outro a 130° . O número de íons incidentes é calculado a partir da medida da corrente que entra na câmara de análise [6].

Nossas medidas foram feitas utilizando íons He^+ com 2,2MeV de energia, ou seja, utilizando uma tensão aceleradora de 1,1MeV e em amostras depositadas em substrato de c-Si.

4.3 Medidas de espalhamento de raios-x a baixo ângulo

As medidas de espalhamento de raios-x a baixo ângulo foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha SAXS (*Small Angle X-ray Scattering*) em amostras depositadas em substratos de kapton. Assim como será discutido nos resultados de RBS, as amostras possuem uma concentração de 3-5% de gases nobres e uma média de cerca de 100nm de espessura.

A linha de luz SAXS do LNLS é composta basicamente de um espelho focalizador, fendas de entrada e de saída, um monocromador de cristal de Si cortado assimetricamente (111) que opera na faixa de 6 a 12KeV (1 a 2Å), dois conjuntos de espalhadores/fotomultiplicadoras e, um detector a gás unidimensional de 1024 canais [7,8].

Para a medida de SAXS foi utilizado um feixe de raio-x com comprimento de onda de 1,61Å e, uma distância entre a amostra e o detector de 965mm. Conforme ilustrado na Figura 4.3, entre o monocromador e o detector o feixe passa por dois conjuntos de espalhador/fotomultiplicadora, um antes e outro depois da amostra. Esses conjuntos servem para medir a atenuação do feixe pela amostra e pelo substrato, uma vez que esses parâmetros são fundamentais para a obtenção da intensidade espalhada apenas pela amostra. Eles operam da seguinte forma: os espalhadores refletem uma porcentagem fixa da intensidade do feixe, sendo esta detectada pela fotomultiplicadora. Como existe um

conjunto destes antes e outro depois da amostra, sabemos qual a intensidade total do feixe é atenuada pelo sistema amostra/substrato.

A medida de espalhamento (intensidade espalhada em função do ângulo de espalhamento) é realizada em duas etapas: inicialmente medimos o espectro de espalhamento apenas de um substrato idêntico ao qual foi depositada a amostra e, posteriormente medimos o espectro de espalhamento da amostra. Desta forma podemos subtrair o efeito do substrato sobre o espectro medido a partir da amostra. Somado a isso, a intensidade da radiação incidente sobre a amostra é monitorada em função do tempo, para que o sinal medido possa ser normalizado considerando o fato da intensidade da radiação fornecida pelo anel diminuir com o tempo.

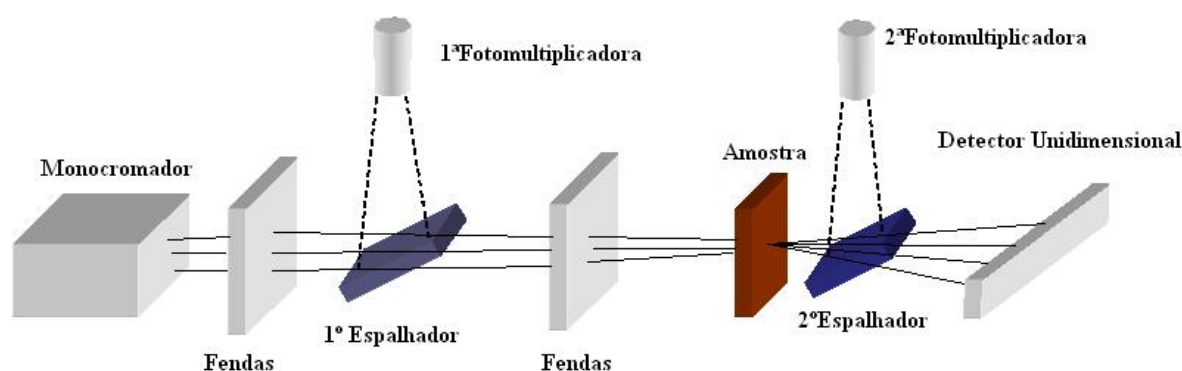


Figura 4.3- Esquema da instrumentação usada nas medidas de SAXS.

4.4 Medidas de absorção de raios-x

As medidas de absorção de raios-x foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha SXS (*Soft X-ray Spectroscopy*) em amostras depositadas em substratos de silício dopado. As amostras possuem uma concentração de 3-5% de gases nobres e uma média de cerca de 100nm de espessura.

A linha de luz SXS do LNLS é composta basicamente de um espelho focalizador, fendas de entrada e de saída, um monocromador de cristal duplo e a estação experimental.

O elemento focalizador é um espelho toroidal revestido de ouro e opera em um ângulo de incidência de 1° . A forma toroidal deve-se ao fato dessa forma geométrica fornecer uma focalização razoavelmente boa tanto na direção horizontal quanto na vertical [9]. Para essas medidas foi utilizado um monocromador de cristal duplo de silício com orientação (111). A escolha do Si deve-se ao fato dele ser o único monocromador dessa linha que opera na faixa de energia L_3 do xenônio ($\sim 4780\text{eV}$), como é mostrado na Figura 4.4. A resolução desse monocromador é de $\Delta E/E \sim 10^{-4}$, ou seja, de $\sim 0,5\text{eV}$ a região em que trabalhamos (Figura 4.5).

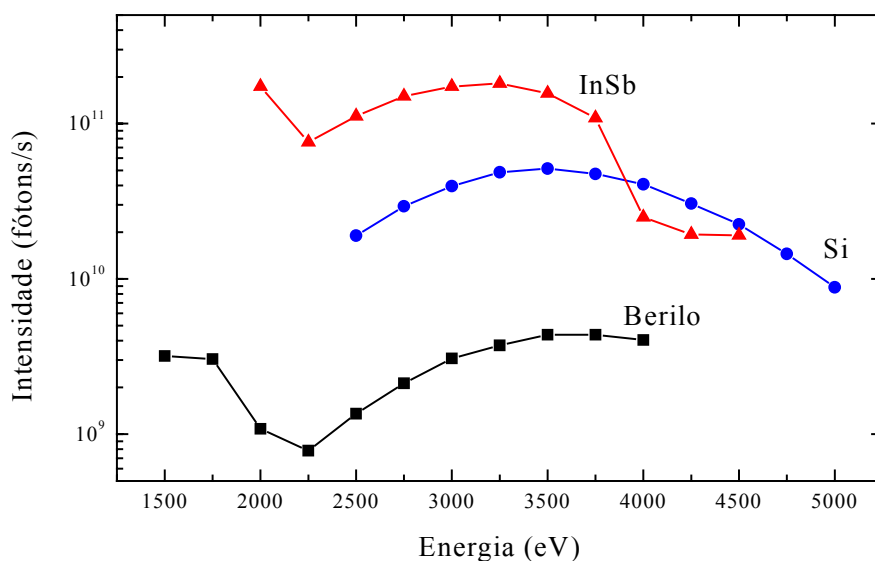


Figura 4.4- Fluxo de fótons na posição da amostra para cada cristal monocromador em função da energia do feixe.

A estação experimental consiste em uma câmara de ultra-alto vácuo com um dedo frio no qual é acoplado a um porta-amostras. Esse porta-amostras possui três graus de liberdade de translação (eixos x, y e z) e um de rotação em torno da direção z (vertical), o que possibilita ajustar o ângulo de incidência do feixe na amostra. Como essa câmara não nos possibilita controlar a temperatura, as medidas foram tomadas à temperatura ambiente e a 100K, uma vez que esta é a temperatura mais baixa e estável atingida pelo sistema

utilizando nitrogênio líquido. A detecção do sinal foi feita a partir da leitura da corrente de atenuação no porta-amostras, uma vez que esta é a forma de detecção que coleta um sinal de maior intensidade.

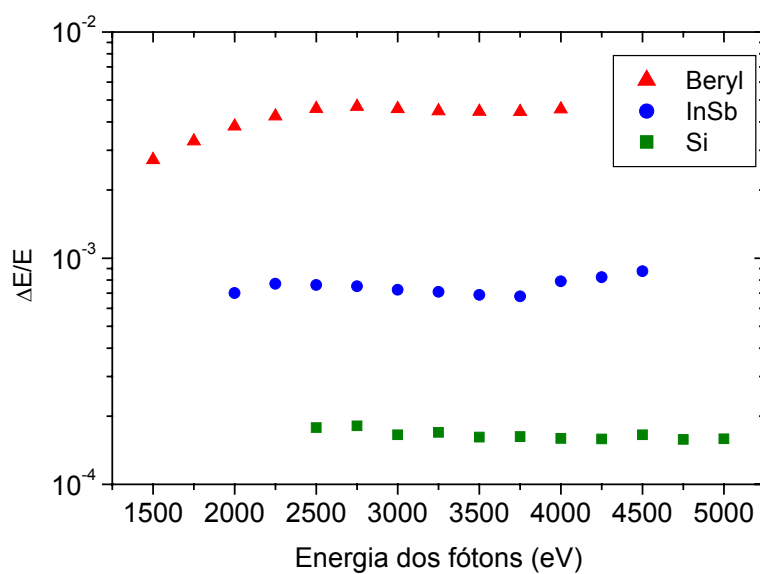


Figura 4.5- Resolução em energia dos cristais monocromadores da linha SXS do LNLS.

Referências

- [1] G.Faraci, A.R. Pennisi and A. Terrasi, Phys. Rev. B **38**, 13468 (1988).
- [2] G. Faraci, S. La Rosa and A.R. Pennisi, Phys. Rev. B **43**, 9962 (1991).
- [3] G. Faraci and A.R. Pennisi, Phys. Rev. B **56**, 12553 (1997).
- [4] Z.Tan, J.I. Budnick, D.M. Pease and F. Namavar, Phys. Rev. B **43**, 1987 (1991).
- [5] R.G. Lacerda, Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp.
- [6] www.if.usp.br/lamfi
- [7] www.lnls.br
- [8] I. Torriani, G. Kellerman e T. Plivelic, Apostila de Tratamento de dados Experimentais de SAXS (LNLS).
- [9] M. Abbate, F.C. Vicentin, V. Compagnon-Cailhol, M.C. Rocha and H. Tolentino, J. Synchrotron Rad. **6**, 964-972 (1999).

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1 RBS (Rutherford Back-Scattering)

A partir de medidas de RBS é possível obter a concentração de xenônio e a densidade total das amostras. Esses resultados são importantes para esse estudo porque a partir deles podemos verificar qual a concentração desse gás nobre no material e a densidade do filme em função da energia de *assisting* e qual a relação entre a incorporação deste elemento e os resultados obtidos a partir das técnicas de caracterização empregadas (SAXS e XAS).

As medidas de RBS foram feitas em filmes depositados em substrato de silício cristalino (111). Na figura 5.1 é mostrado o espectro de RBS obtido para uma amostra crescida com um feixe de *assisting* com energia de 200eV, que apresenta uma concentração de $(3,2 \pm 0,3)\%$ de xenônio na matriz. No espectro temos um pico bem definido centrado em cerca de 1870KeV que é devido ao espalhamento por átomos de Xe, um degrau em 1150KeV devido ao substrato de Si e, um pico devido ao espalhamento por carbono em 470KeV. Embora o sinal do carbono esteja na região do substrato, é possível extrair o sinal do filme com uma boa precisão, uma vez que nessa região o sinal é dado pela soma do espalhamento pelo carbono e pelo silício.

O ajuste obtido para o cálculo das concentrações foi realizado utilizando o programa SIMNRA que, a partir de métodos iterativos calcula a estequiometria e a taxa de perda de energia dE/dx dos íons He^+ . O cálculo do espectro final de espalhamento é feito utilizando o método descrito na seção de teoria de RBS e os parâmetros experimentais utilizados nas medidas (*input*), tais como o fluxo e energia das partículas incidentes, o ângulo de espalhamento e o ângulo sólido do detector e, composição química da amostra (espécies

químicas). Para detalhes sobre o método de cálculo utilizado pelo programa e princípios de funcionamento veja SIMNRA user's guide [1].

De acordo com medidas de EELS [2] as amostras estudadas contêm concentrações de ligações sp^2 de cerca de 90%, sendo praticamente independente da energia de bombardeio e, por medidas de microscopia de transmissão (HRTEM) [2] foram observadas nanoestruturas cristalinas similares às do grafite. A densidade das amostras e sua concentração de xenônio são mostradas em função da energia de *assisting* nas figuras 5.2 e 5.3. À pressão atmosférica e temperatura ambiente, o grafite tem uma densidade média de $2,23\text{g/cm}^3$, enquanto a amostra depositada sem feixe de *assisting* tem densidade de $2,0\text{g/cm}^3$. Um valor inferior ao do grafite já é esperado devido ao fato do filme, assim como todo material amorfo, apresentar alguns defeitos como *voids* e vacâncias.

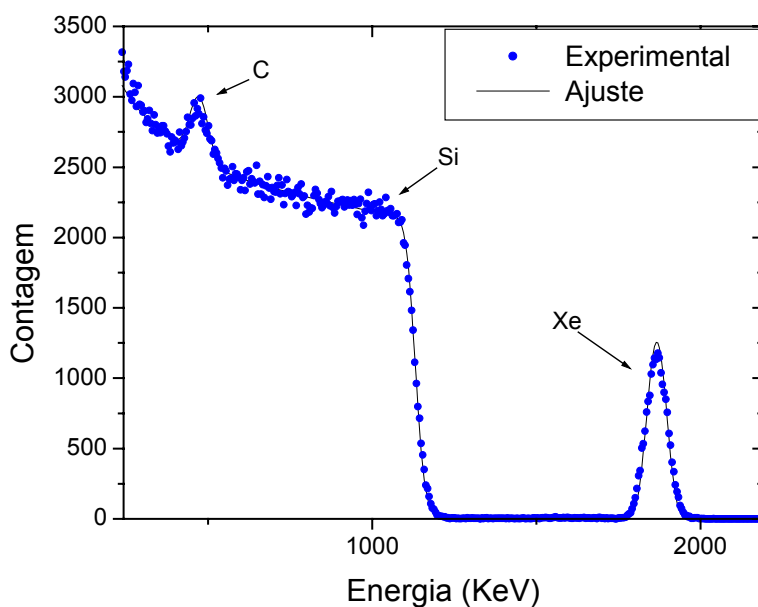


Figura 5.1- Espectro de RBS obtido para a amostra depositada por IBAD com um feixe de assisting com energia de 200eV. Devido à grande diferença entre a massa atômica do gás nobre e dos elementos que formam o filme e o substrato, temos um espectro muito bem resolvido. Para esta amostra a concentração de Xe encontrada no material é de $(3,2 \pm 0,3)\%$.

Para as amostras depositadas por *sputtering* assistido por feixes de Xe^+ a densidade mostra-se superior a do grafite embora esses filmes também sejam altamente grafiticos (densidade de ligações sp^2 independe da energia de bombardeio). Esse comportamento pode ser atribuído principalmente à incorporação de átomos de xenônio nos filmes. Com exceção do filme sem feixe de *assisting*, os demais apresentam uma estrutura constituída por cerca de 3,2 a 4,2% de átomos desse gás nobre. Como esse elemento tem o peso atômico aproximadamente 10,93 vezes superior ao peso atômico do carbono, é se esperar que, assumindo que as propriedades estruturais permaneçam praticamente inalteradas, a densidade do filme aumente aproximadamente de 30 a 40% para concentrações de Xe no intervalo mencionado acima.

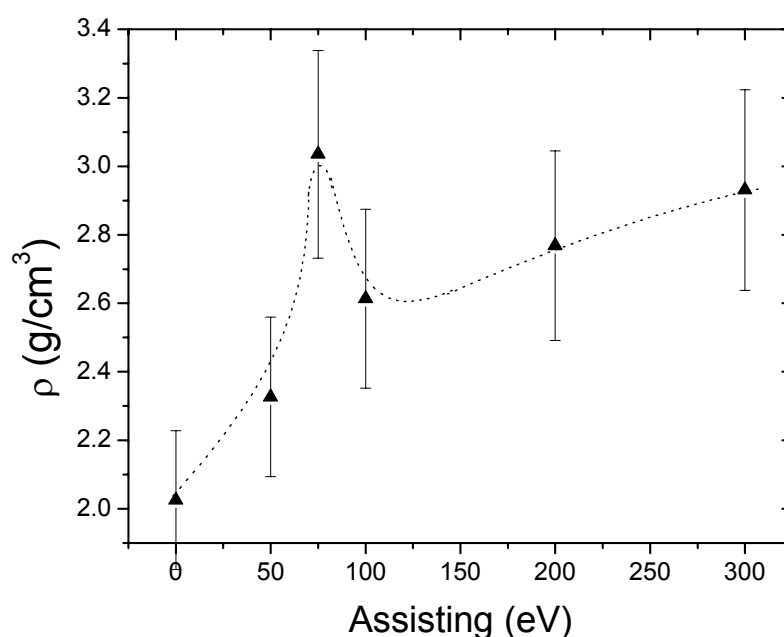


Figura 5.2- Variação da densidade dos filmes de carbono amorfo em função da energia do feixe de assisting de Xe^+ . O comportamento da densidade em função da energia parece ser similar ao da concentração de xenônio no material, conforme mostrado na figura 5.3.

Na figura 5.4 é mostrada uma comparação entre os resultados experimentais obtidos e uma aproximação para a dependência da densidade ρ com a concentração φ de Xe. Embora os dados experimentais tenham uma tendência a se comportar de forma próxima à

reta obtida pela aproximação, existem pontos que divergem um pouco desse comportamento. Essa divergência ocorre porque, por mais parecidas que sejam as estruturas dos filmes, diferentes valores de energia do feixe de íons podem gerar filmes mais ou menos compactos que os outros, alterando assim a densidade do material.

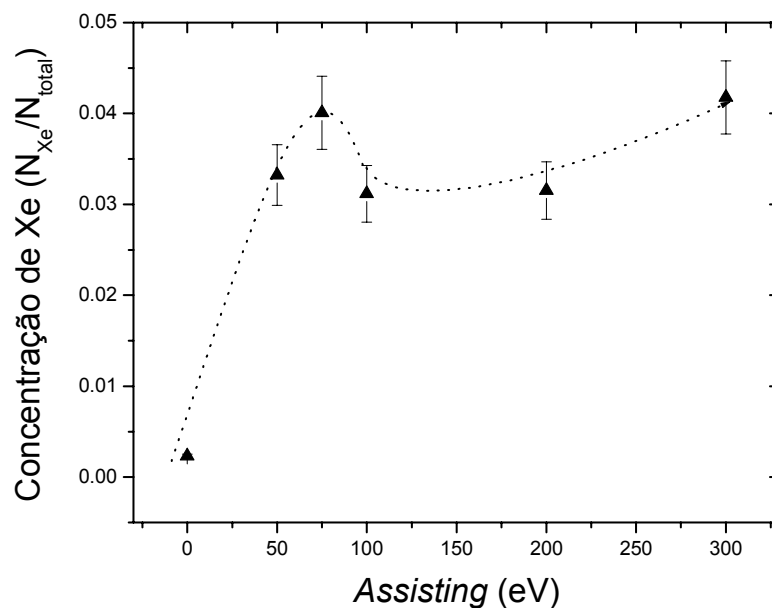


Figura 5.3- Apesar das semelhanças, para energias mais elevadas a concentração parece ter um comportamento um pouco diferente da densidade. Sugerindo uma mudança estrutural para filmes assistidos por feixes mais energéticos durante a deposição.

Essa dependência quase linear entre ρ e ϕ também pode ser observada comparando as figuras 5.2 e 5.3 onde notamos um comportamento similar entre elas em função da energia. É interessante notar nessas curvas que, embora essas grandezas cresçam com a energia dos íons, parece existir uma energia ótima para incorporação de Xe em torno de 75eV. Em estudos feitos em outros trabalhos do grupo (atualmente em andamento) com filmes de silício amorfo bombardeado com Xe a densidade do material em função do bombardeio se comporta da mesma forma mas com o pico em 50eV. Esse salto na incorporação de Xe em diferentes energias para filmes de diferentes elementos ainda é uma questão em aberto mas que vem sendo investigada pelo grupo.

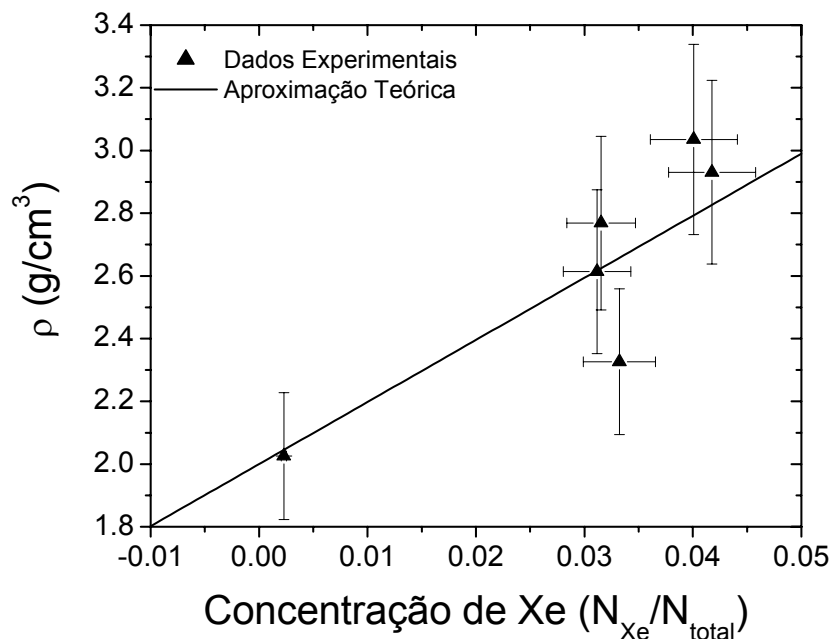


Figura 5.4- Comparação entre as densidades obtidas experimentalmente e pela aproximação $\rho = (1 + 9,93\phi)\rho_0$. Onde ρ_0 é a densidade do filme sem bombardeio e o fator 9,93 é devido à razão entre as massas atômicas do xenônio e do carbono.

A barra de erros nos valores de ρ assume valores relativamente grandes devido ao erro na medida da espessura das amostras. No processo de deposição das amostras os substratos onde são crescidos os filmes são presos no porta-amostras por pequenas garras metálicas. Portanto, no local onde são colocadas as garras não há filme, deixando assim um degrau onde é feita a medida de espessura utilizando um perfilometro. Como essas garras fazem sombra no filme na borda dos degraus e os filmes são bastante finos (cerca de 100nm), então são geradas algumas irregularidades no degrau que acabam servindo como uma grande fonte de erros. Como a espessura é um dos parâmetros que entram no cálculo da densidade temos que o erro relativo de ρ em alguns casos chega a ser da ordem de 10%.

O stress intrínseco dos filmes não parece ter uma dependência muito clara com a concentração de Xe conforme pode ser observado na figura 5.5. Isso indica que a presença dessa impureza não é, pelo menos diretamente, determinante para o valor do stress do material. Todavia, uma dependência mais bem definida dessa grandeza é observada em relação à densidade do filme (figura 5.6). Como os filmes mais densos (estrutura mais

compacta) tendem a forçar a substrato na tentativa de relaxar o material (diminuir a densidade), eles apresentam valores de stress mais elevados [2]. Portanto, a densidade do filme depende fortemente da forma como os gases nobres entram no material (feixes com energias mais elevadas tendem a comprimir mais o filme) além de depender da quantidade dessa impureza no filme (dentro do intervalo de 3 a 4%).

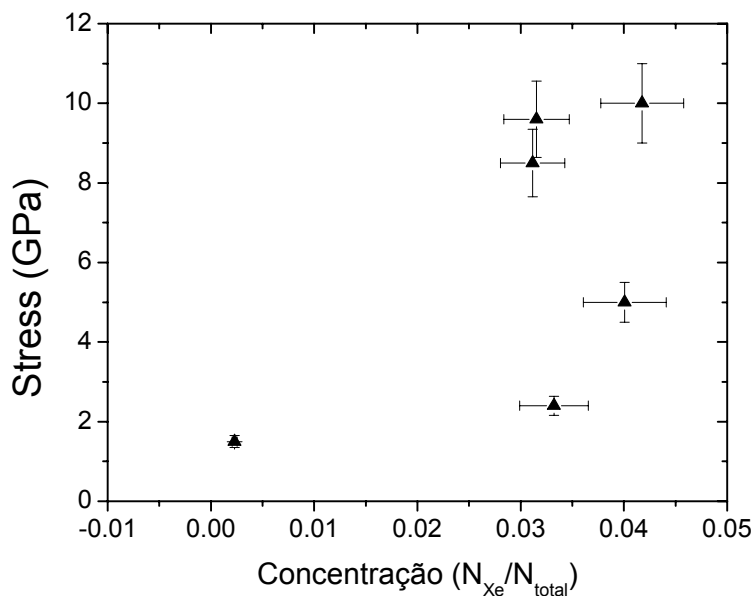


Figura 5.5- Stress intrínseco dos filmes pela concentração de Xe. Parece não haver uma dependência bem definida entre os dois parâmetros.

Em trabalhos publicados na literatura sobre o estudo da formação de aglomerados sólidos e líquidos de gases nobres implantados em matrizes cristalinas metálicas [3-10] e semicondutoras [11-14], a implantação dos átomos de GNs é feita utilizando-se feixes iônicos de alta energia sobre o material. No caso do xenônio a energia utilizada para fins de se observar a formação de clusters sólidos varia de cerca de 300 a 400KeV dependendo do material no qual deseja-se implantar o gás à temperatura ambiente [7,8,10,11]. Como a energia é muito alta esse processo gera vários defeitos no material e, em alguns casos, principalmente em matrizes semicondutoras, ocorre amorfização do material [11].

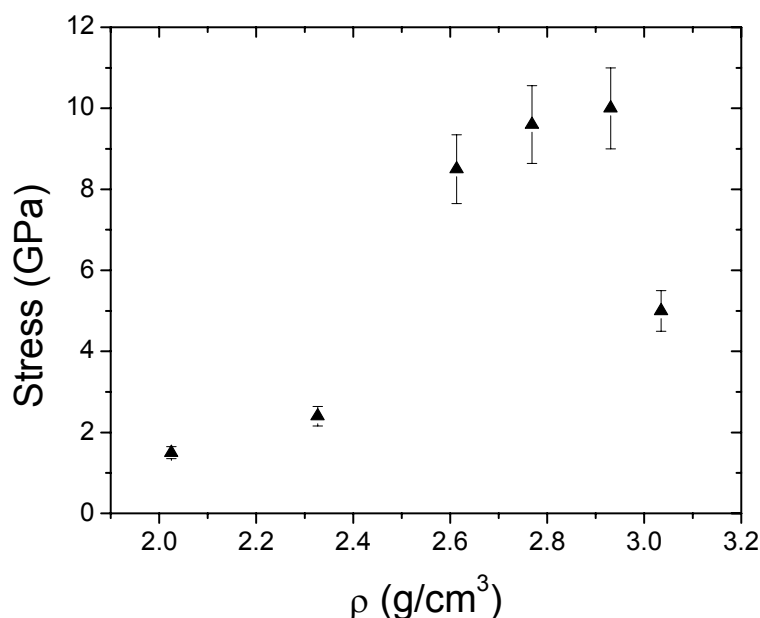


Figura 5.6- Como os filmes mais densos tendem a forçar o substrato na tentativa de relaxar o material, eles apresentam valores de stress mais elevados. Portanto, a densidade do filme depende fortemente da forma como os gases nobres entram no material além de depender da quantidade dessa impureza no filme.

Quando ocorre a amorfização os átomos de Xe ficam aleatoriamente distribuídos na matriz e não formam aglomerados com estruturas sólidas. Apenas após um tratamento térmico (*annealing*) no qual a estrutura cristalina da rede é recuperada é que a formação de aglomerados sólidos passa a ser observada. Além disso, nesse processo os átomos de Xe tem uma penetração de apenas cerca de 30 a 40nm e a distribuição de átomos implantados ao longo da área de incidência do feixe não é uniforme uma vez que no centro do feixe o fluxo de íons é maior, ressaltando ainda que, a condensação em estruturas sólidas de GN ocorre normalmente para concentrações em torno de 3 a 5% [9-13].

Pelos resultados obtidos por RBS temos que utilizando apenas o processo de deposição assistida por feixes iônicos conseguimos obter concentrações no intervalo de 3 a 4,2% de GN no filme. Além desse processo de deposição nos fornecer uma distribuição uniforme de átomos de GN por toda extensão do filme. Pelas medidas de XAS

observamos a formação de aglomerados sólidos que será discutida em detalhes na seção 5.2.

5.2 Espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS)

A partir de medidas de espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS) é possível detectar, dimensionar e até mesmo determinar a geometria de partículas imersas em um sistema. O sistema pode ser tanto sólido como líquido, sendo necessária para a detecção apenas um contraste de densidade eletrônica entre os meios, uma vez que o espalhamento dos fótons ocorre devido a diferenças de densidade de carga no meio. Portanto, como de acordo com as medidas de RBS encontramos uma concentração de Xe de cerca de 4% nas amostras, sendo esta exatamente a concentração em torno da qual é observada a formação de aglomerados desses elementos na forma sólida quando implantados em matrizes cristalinas metálicas e semicondutoras (capítulo 2). Realizamos medidas de SAXS nesses filmes na tentativa de detectar e caracterizar uma possível formação de tais aglomerados.

Na figura 5.7 são mostrados os espectros de SAXS, intensidade espalhada em função do vetor de espalhamento, para as diferentes energias de bombardeio. Nesta figura observamos que, com exceção da amostra depositada a 80eV, existe um aumento da intensidade espalhada com a energia de bombardeio. Este resultado, a princípio, sugere um aumento no número de centros espalhadores. Já a amostra depositada sem feixe de *assisting* não apresentou espalhamento nessa região.

Além do aumento na intensidade espalhada, na região próxima de $0,04\text{\AA}$ existe um pico que também cresce com a energia de *assisting*. Esse pico é atribuído à correlação entre os centros espalhadores, ou seja, a sua presença indica que as partículas espalhadoras estão muito próximas umas das outras, sendo que o inverso do valor do vetor q onde está o ponto de máximo desse pico uma boa estimativa da distância entre essas partículas que, nesse caso, é de aproximadamente 2,5nm.

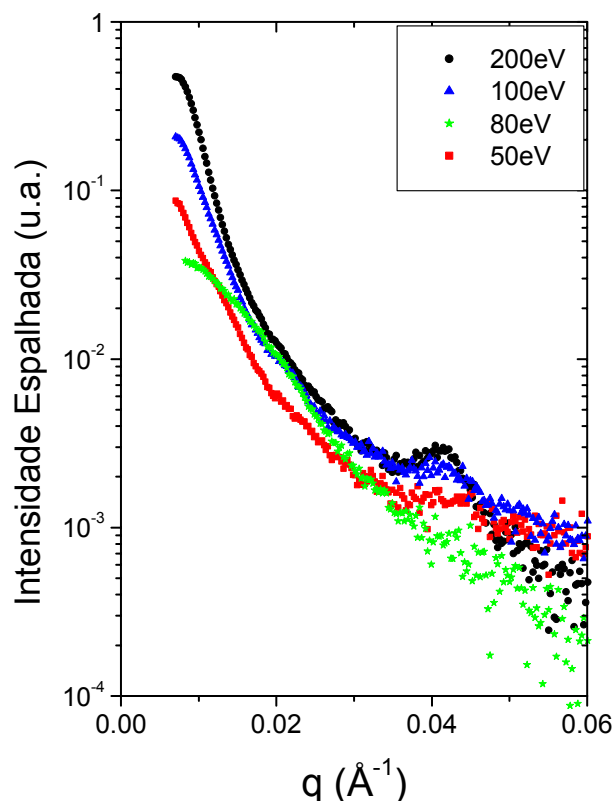


Figura 5.7- Espectros de SAXS em função da energia de bombardeio. Para as amostras de 50, 100 e 200eV é observada a presença de um pico em torno de $0,04\text{\AA}^{-1}$ que é devido à proximidade entre as partículas espalhadoras.

A amostra de 80eV apresenta um espectro bem diferente das demais, a intensidade cai mais lentamente com o vetor de espalhamento, o que sugere centros espalhadores menores e, sua forma sugere espalhamento causado por um sistema monodisperso. Além de não parecer haver correlação entre esses centros espalhadores, indicando que eles estão bem distantes se comparados às suas próprias dimensões. Devemos ressaltar ainda o fato dessa amostra também apresentar propriedades diferentes nas medidas de RBS, onde na figura 5.2 vemos um salto no valor da densidade na sua região. Portanto, esses resultados, assim como outros que serão discutidos sobre as medidas de SAXS, mostram que para esse valor de energia de bombardeio há alguma mudança estrutural no material.

Para a análise dos dados utilizamos o programa GNOM [15] que a partir de cálculos numéricos, utilizando alguns parâmetros fornecidos pelo usuário, ajusta uma curva de espalhamento aos dados experimentais e calcula a distribuição de distâncias (para sistemas

monodispersos) ou a função de distribuição de volumes (para sistemas polidispersos). Entretanto, como sua rotina não calcula a função de correlação, que exige cálculos mais extensos, para analisar os dados foram utilizadas apenas as informações contidas até antes do pico característico de correlação entre partículas, em $q \sim 0,038 \text{ \AA}^{-1}$.

Nas figuras 5.8 e 5.9 são mostrados os ajustes obtidos assumindo que estamos trabalhando com sistemas monodispersos. Embora os centros espalhadores estudados possam não formar necessariamente um sistema monodisperso, não conseguimos obter bons ajustes tratando os dados como sendo conseqüentes de espalhamento por sistemas polidispersos. Todavia, aproximando esses sistemas por esferas monodispersas, além de obtermos ajustes muito bons, conseguimos ter uma boa estimativa dos tamanhos médios das partículas que estão sendo observadas.

Pela função de distribuição de tamanhos (figura 5.9), observamos que para valores maiores da energia de bombardeio (com exceção para 80eV) a função $P(R)$ se estende por valores maiores de R e seu ponto de máximo também se desloca para distâncias (R) maiores. Este comportamento mostra a existência de um aumento no tamanho dos centros espalhadores com a energia de bombardeio. Na tabela 5.1 são mostrados os valores dos raios de giro obtidos para cada amostra, o raio de cada centro espalhador na aproximação de partículas esféricas e o invariante Q .

Embora as partículas não sejam necessariamente esféricas, a partir dos valores encontrados, temos uma boa aproximação de quais devem ser as dimensões médias desses centros espalhadores. Conforme mostrado na tabela 5.1, o raio de giro varia de 10 a 25nm, ou seja, os centros espalhadores são muito grandes para serem aglomerados de Xe, considerando o fato da concentração desse elemento no material ser de cerca de apenas 4% e dos filmes terem uma espessura média de 100nm.

De acordo com os resultados temos que o invariante Q aumenta com a densidade dos filmes, ou seja, o volume ocupado pelos centros espalhadores também aumenta (eq. 3.17). Portanto, o espalhamento não pode ser atribuído a defeitos no material como *voids* e vacâncias. Como as partículas espalhadoras têm uma dimensão característica de cerca 10 a 30nm e distam cerca de 2,5nm uma da outra, uma vez que não é possível haver uma superposição entre elas, a única explicação que temos para esse fato é que essas partículas sejam planas.

Assisting (eV)	R _g (nm)	R (nm)	Q
200	25,0 \pm 0,4	32,5 \pm 0,5	3,2
100	20,2 \pm 0,2	26,3 \pm 0,3	2,2
80	10,8 \pm 0,1	14,0 \pm 0,1	1,3
50	18,0 \pm 0,2	23,4 \pm 0,3	1,1

Tabela 5.1- Raio de giro R_g, raio da esfera R para cada valor de R_g e, o invariante de cada amostra.

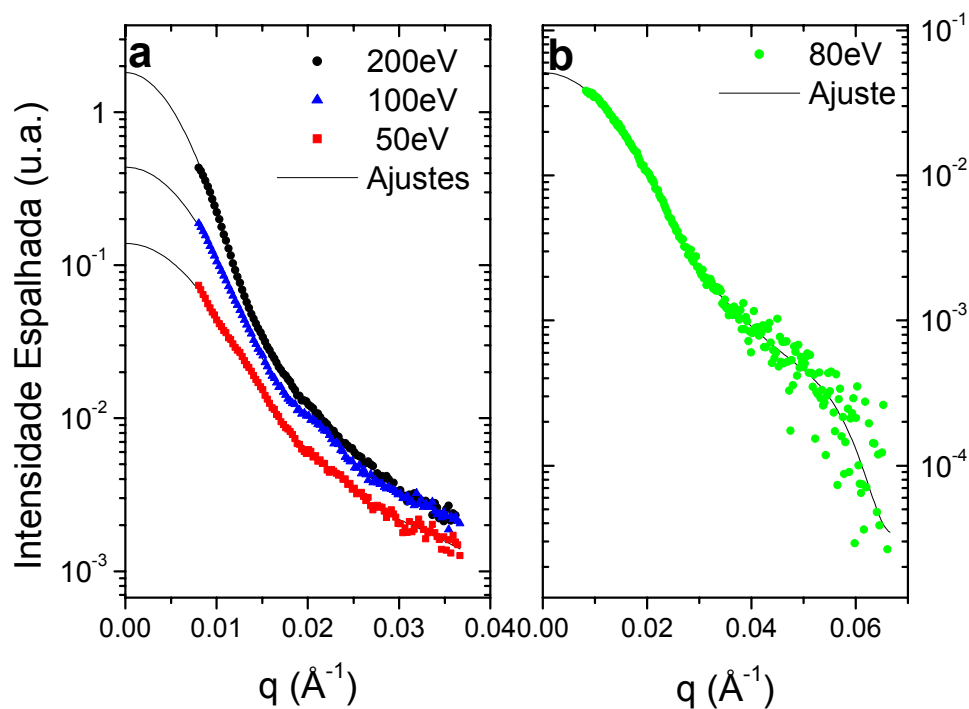


Figura 5.8- Ajuste dos espectros de SAXS tratando os dados como sendo resultantes do espalhamento por sistemas de esferas monodispersos. Os dados das amostras de 50, 100 e 200eV (a) foram truncados em $0,0366 \text{ Å}^{-1}$ devido à correlação entre os centros espalhadores. Para a amostra de 80eV o ajuste foi realizado considerando todo o espectro, uma vez que neste não parece existir correlação entre partículas.

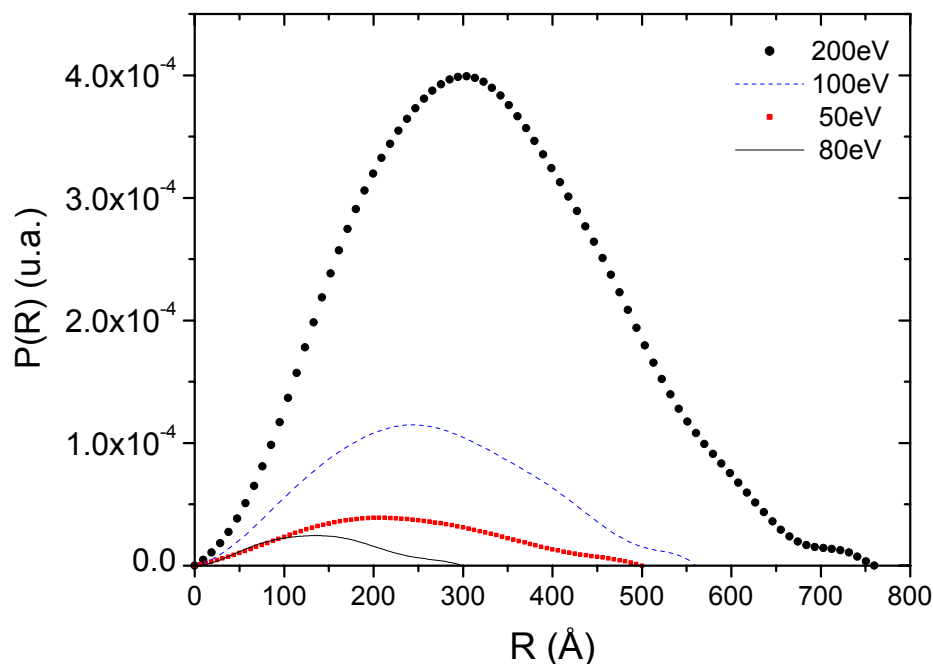


Figura 5.9- Funções de distribuição de tamanhos $P(R)$ obtidas a partir da transformada de Fourier da intensidade espalhada.

Em um outro trabalho realizado no nosso grupo [2] foi verificado que essas amostras possuem mais de 80% de ligações sp^2 e que são altamente grafíticas, ou seja, existem clusters grafíticos distribuídos no interior do material. Portanto, os centros espalhadores medidos são, provavelmente, estruturas grafíticas [16]. Pela figura 5.7 observamos que o pico devido à correlação entre partículas torna-se mais evidente com o aumento da energia de bombardeio e com a densidade do filme (assim como o stress), o que indica que existe um aumento no número de centros espalhados.

Portanto, dadas as dimensões e as características das partículas observadas constatamos que não se trata de aglomerados de Xe mas que podemos estar medindo aglomerados grafíticos. Como com a técnica de SAXS é possível medir estruturas com dimensões de até cerca de 10\AA , o fato de não conseguirmos detectar os aglomerados de Xe por essa técnica indica que se há a formação de tais estruturas, elas são bem pequenas,

menores que 10Å. Portanto, deveriam ser estruturas com não mais que algumas dezenas de átomos.

5.3 Absorção de Raios-X

5.3.1 EXAFS

Inicialmente realizamos medidas de XAS no intervalo de energia de 4680 a 5540eV para identificar e quantificar a possível existência de um deslocamento na energia de ligação das bordas L_1 , L_2 e L_3 do xenônio devido às altas pressões exercidas pela matriz sobre esses átomos (stress intrínseco). Na figura 5.10 é mostrado um dos espectros obtidos para amostra de 5GPa e, na Figura 5.11 temos as diferenças entre as posições das bordas L_1 - L_3 e, L_1 - L_2 que, como é observado, tem um pequeno aumento com o stress intrínseco do material. Os valores do erro nessas medidas assumem valores relativamente elevados devido ao fato das bordas L_1 e L_2 (principalmente a L_1) estarem no limite do valor de energia mensurável na linha de luz SXS, conforme mostrado na seção 4.2

Os valores medidos para as bordas L_1 , L_2 e L_3 do Xe são as energias mínimas necessárias para um fóton excitar os elétrons das bordas $2s$ e $2p$ ($2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$) para os primeiros estados desocupados com simetria p , d e s respectivamente, logo acima do nível de Fermi. Portanto, a observância da variação relativa de energia entre esses níveis de caroço está relacionada a uma variação na energia dos estados desocupados para os quais um elétron pode ser excitado (e conseqüentemente do nível de Fermi E_F), o que por sua vez indica que há uma variação no ambiente químico local onde estão os átomos de xenônio em função do stress da matriz.

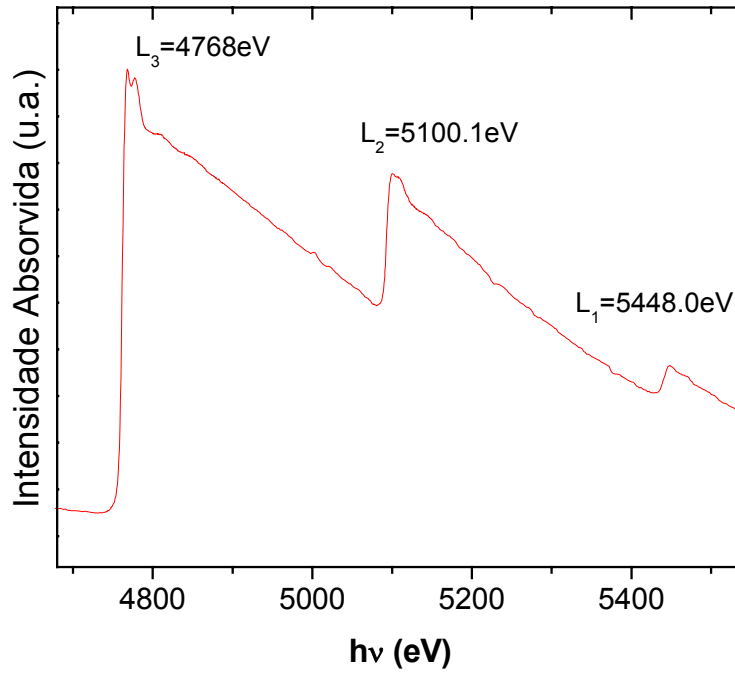


Figura 5.10- Espectro de absorção de raios-x na faixa de energia que envolve as bordas L_1 ($2s$), L_2 ($2p_{1/2}$) e L_3 ($2p_{3/2}$) do átomo de Xe obtido para a amostra de 5 GPa de stress intrínseco.

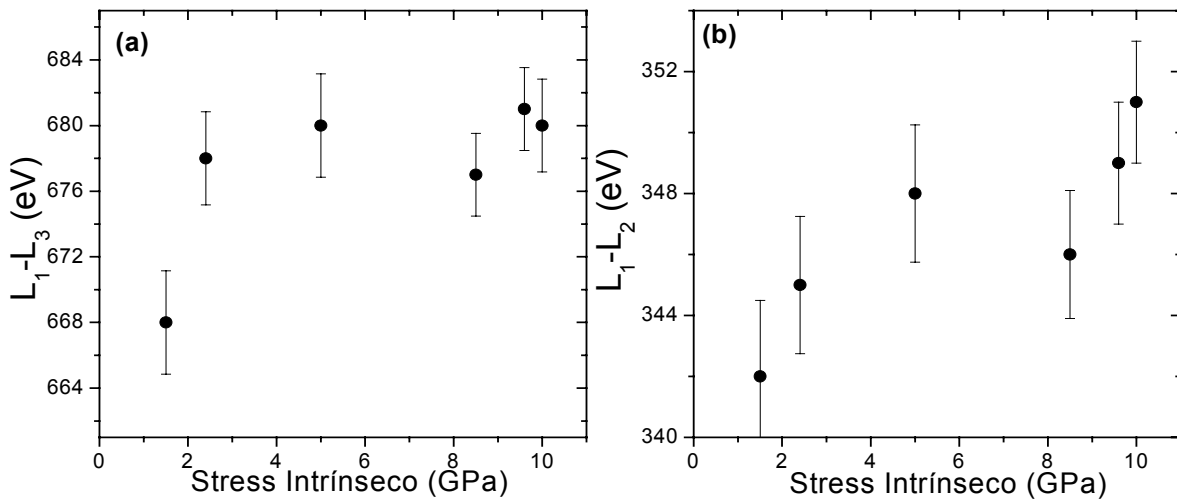


Figura 5.11- Diferença de energia entre as bordas L_1 e L_3 (a) e L_1 e L_2 (b) em função do stress intrínseco da matriz de carbono.

Entretanto, para estudarmos tal variação do meio no qual estão imersos os átomos de gás nobre a partir de medidas de XAS, concentramos nosso trabalho na análise da estrutura local utilizando as técnicas de XANES e EXAFS aplicadas à borda L_3 do Xe ($\sim 4780\text{eV}$). Com tal finalidade, as medidas de XAS foram realizadas utilizando radiação com energias no intervalo de 4669eV até 5100eV . Devido à impossibilidade técnica de fixar o sistema em temperaturas intermediárias, essas medidas foram feitas a 100K e 300K . Na figura 5.12 são mostrados, para efeitos de comparação, os espectros de absorção normalizados como função do stress intrínseco da matriz de carbono. Como pode ser observado, em $2,4\text{GPa}$ começam a aparecer pequenas oscilações EXAFS no espectro e, a partir de então, sua amplitude torna-se mais intensa com o aumento do stress. O surgimento e aumento desse sinal indicam que o meio ambiente em que se encontram os átomos de Xe está se tornando mais ordenado. Nos espectros de todas as amostras também é observada a formação e a evolução de uma estrutura fina logo após a borda de absorção em função do stress, o que, como será discutido em mais detalhes mais à frente, indica que os átomos de gás nobre estão formando aglomerados sólidos [11].

De acordo com resultados na literatura apresentados no capítulo 2, quando implantados em matrizes sólidas os átomos de gases nobres (GN) tendem a formar aglomerados. Normalmente os GNs mais leves se aglomeram em fase líquida ou gasosa [18-20], embora possam ser encontrados na fase sólida [11], enquanto os mais pesados (Kr e Xe) [20-24] são normalmente encontrados na forma sólida. O tamanho e a pressão sobre as bolhas de GN dependem fortemente da natureza do material onde são implantados. Em particular, o Kr e o Xe tendem a formar *clusters* cristalinos com estrutura fcc quando implantados em materiais fcc ou bcc [21-23] e, com estrutura hcp quando implantados em materiais também com forma hcp [24].

As oscilações EXAFS obtidas após a remoção do *background* tanto para a temperatura ambiente quanto para 100K são mostradas na Figura 5.13. Como pode ser observado, para as duas temperaturas as oscilações seguem o mesmo padrão. Um efeito visível da temperatura nesses sinais é o aumento da amplitude das oscilações com a diminuição da temperatura. Esse efeito ocorre devido ao fato de a diminuição da temperatura ser caracterizada pela diminuição da vibração térmica dos átomos, o que, por sua vez, reduz o fator de Debye-Waller σ^2 . Outros efeitos devido à variação da temperatura,

principalmente na estrutura dos *clusters* de Xe, devem ser observadas a partir da análise da transformada de Fourier da função EXAFS. Um aspecto importante de se notar é o alcance das oscilações no espaço de *momentum*. O sinal é razoavelmente distinguível do ruído apenas até, no máximo, cerca de 6 a $6,5\text{\AA}^{-1}$, o que torna bastante limitada a quantidade de informação sobre a estrutura do material que podemos extrair.

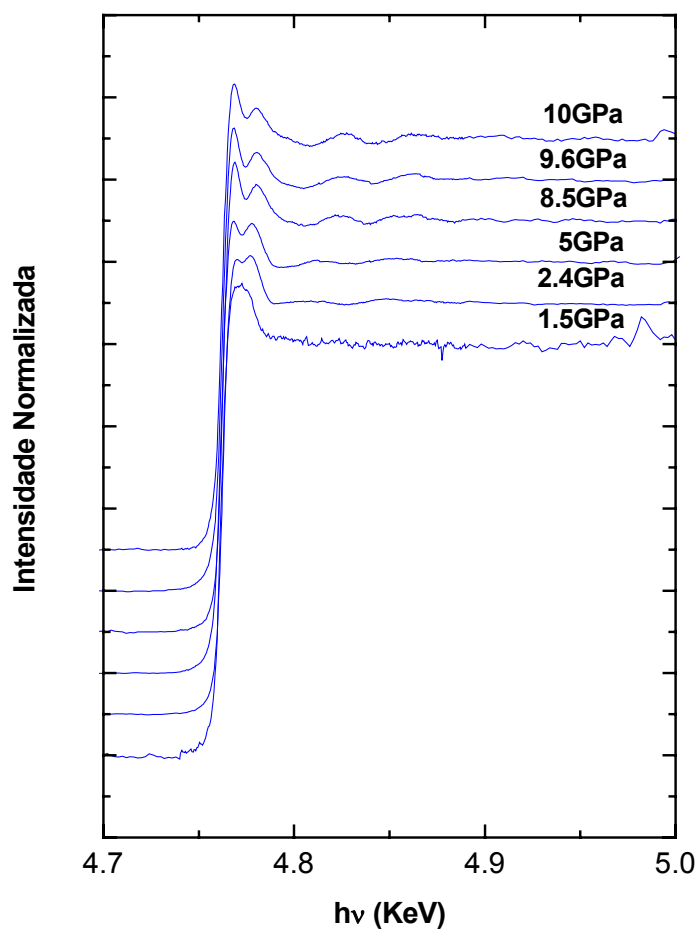


Figura 5.12- Espectros normalizados de absorção na região da borda L_3 do Xe a temperatura ambiente para a amostra de carbono em função da pressão.

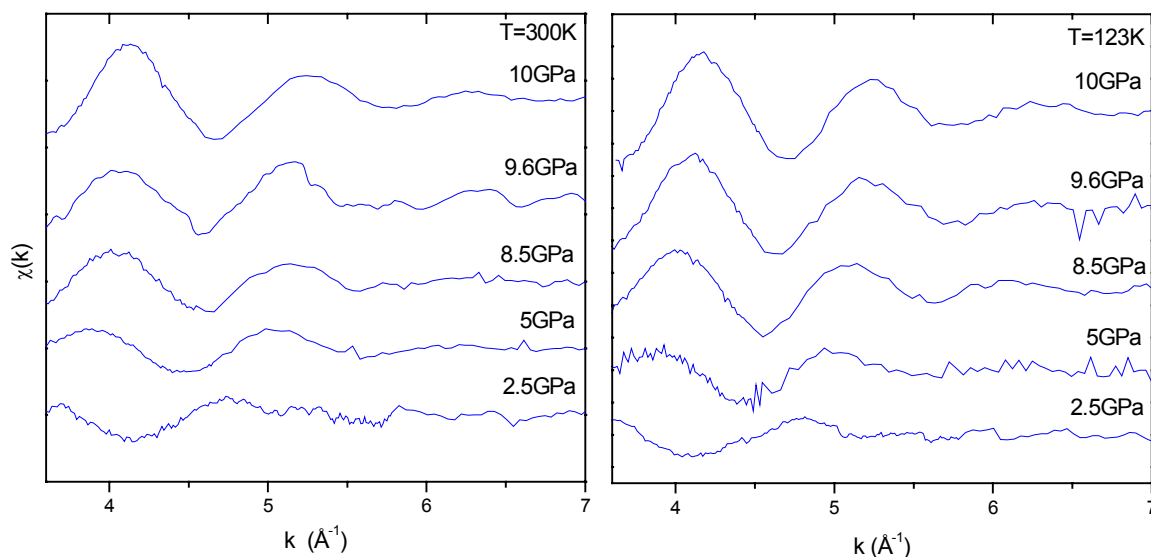


Figura 5.13- Sinais de EXAFS extraídos dos espectros de absorção para medidas feitas a temperatura ambiente e a 100K.

As transformas de Fourier das funções $\chi(k)$, mostradas na Figura 5.14, são as pseudo funções radiais das esferas de coordenação do sistema. Elas fornecem as distâncias interatômicas a menos de uma constante devido à fase da função χ . Como é observado, ao contrário do que seria esperado, a distância entre os átomos de Xe vizinhos parece aumentar com a pressão (Figura 5.15). Uma explicação para tal fenômeno é que, para valores menores de stress, existem átomos de carbono um pouco mais próximos do átomo absorvedor que outros átomos de Xe, de tal forma que a função radial encontrada seja uma soma das duas contribuições e que para pressões menores o sinal do carbono é predominante devido ao número maior de átomos de carbono nessa região e à menor distância interatômica. Sendo assim, como a seção de choque de retro-espalhamento do Xe é maior que a do C, a medida que a pressão aumenta, além de aproximarem, o número de átomos de Xe se torna cada vez maior causando um aumento da sua contribuição no sinal em relação ao átomo de carbono. O que resulta, então, em um deslocamento para valores maiores de distâncias interatômicas do ponto de máximo e um aumento da amplitude da

pseudofunção radial (Figura 5.14) e também na amplitude das oscilações EXAFS. O fato de não conseguirmos resolver a contribuição do carbono e do xenônio na transformada resulta do fato do espectro apresentar poucas oscilações EXAFS (até $\sim 6,5 \text{ \AA}^{-1}$ no caso das amostras mais tencionadas) e ser bem ruidoso (embora cada espectro seja a média de 20 varreduras).

O fato do sinal de EXAFS obtido parecer sofrer uma forte interferência devido à matriz de carbono, em conjunto com o fato de conseguirmos observar apenas a primeira esfera de coordenação indica que os aglomerados de Xe são muito pequenos, provavelmente com menos que uma dezena de átomos. Este resultado está de acordo com a interpretação dos dados de SAXS, onde não conseguimos detectar tais estruturas. A ausência da segunda e terceira esferas de coordenação no espectro das funções radiais nos impede de determinar quais são as estruturas geométricas dos aglomerados, limitando bastante a análise estrutural a partir da técnica de EXAFS. Ao contrário do que encontrado por G. Faraci *et al.* com Xe implantado em Si cristalino[11], onde, devido às dimensões dos aglomerados, foi possível observar as três primeiras esferas de coordenação e determinar a fase cristalina fcc do aglomerado.

Além do aumento do número de átomos de GNs nos aglomerados com a pressão, outro fator que contribui para o aumento da amplitude do sinal χ e de sua transformada é a redução do fator σ^2 com a pressão [25,26]. Conforme observado por Rossouw e Donnelly [27] em Ar implantado em Al e, G. Faraci [11] em Xe implantado em Si, a temperatura de Debye Θ_D , como também previsto pela teoria, aumenta com o efeito da pressão. Como Θ_D é a temperatura a partir da qual todos os modos de vibração dos átomos da rede começam a sofrer excitações por fônons, quanto maior Θ_D menor é σ^2 para uma temperatura constante.

Comparando as amplitudes das transformadas da mesma amostra para temperaturas diferentes notamos que esta também sofre um aumento com a diminuição de T. Isso está também relacionado à diminuição do fator de Debye-Waller, que ocorre devido à redução da agitação térmica do material. Na figura 5.15 temos uma comparação entre as posições centrais das funções radiais em função do stress intrínseco dos filmes para medidas de XAS realizadas nas duas temperaturas. Como podemos observar existe um aumento nas distâncias interatômicas para temperatura mais baixa. Essa variação pode ser atribuída ao fato de quando a temperatura é reduzida a matriz relaxa e conseqüentemente passa a exercer uma pressão menor sobre os átomos de xenônio. Provavelmente, à baixa

temperatura o stress intrínseco das amostras deve variar mas, entretanto, como o nosso sistema não permite a realização de medidas de stress à baixa temperatura, não foi possível estudar tal variação e sua possível relação com a variação das distâncias entre os átomos de Xe.

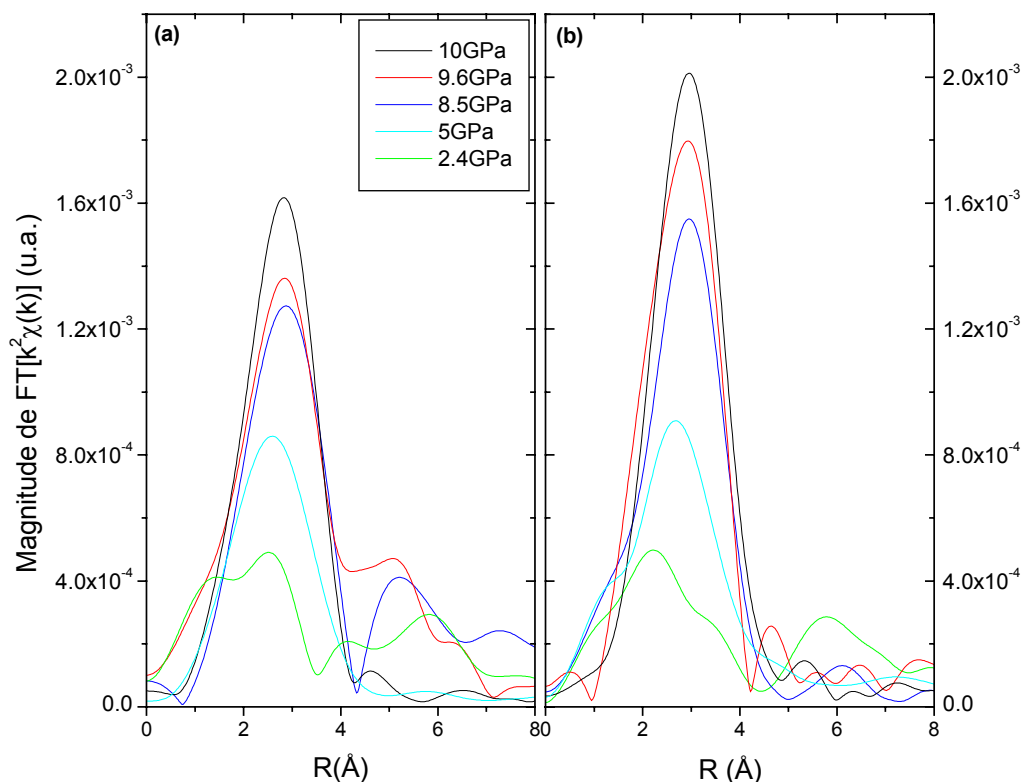


Figura 5.14- Magnitude das transformadas de Fourier dos sinais de EXAFS à temperatura ambiente (a), e a 100K (b).

Na figura 5.15(b) são apresentados os valores das distâncias interatômicas corrigidas pela fase. Para fazer tal correção, como não é possível medir uma amostra padrão, foram feitas simulações de várias estruturas de Xe (dentre elas as fases cristalinas fcc e hcp) com diferentes distâncias entre os átomos e, posteriormente os resultados foram tratados assim como são os dados experimentais, onde obtivemos as pseudofunções radiais para cada simulação. A partir de então foram medidas as diferenças entre os valores das

distâncias interatômicas reais utilizadas nas simulações e a posição dos máximos das pseudofunções radiais. A partir de tal procedimento verificado que essa diferença (salvo algumas pequenas variações) é de cerca de $0,33\text{\AA}$. Entretanto, como existe, pelo menos para as amostras de menor stress, uma grande interferência da matriz, essa correção do fator de fase pode não ser uma aproximação muito boa para elas, uma vez que foi feita considerando o espalhamento de Xe-Xe. Entretanto, como essas amostras de menor stress têm o efeito das duas espécies químicas sobrepostos, uma correção feita calculando um espalhamento Xe-C não seria muito melhor.

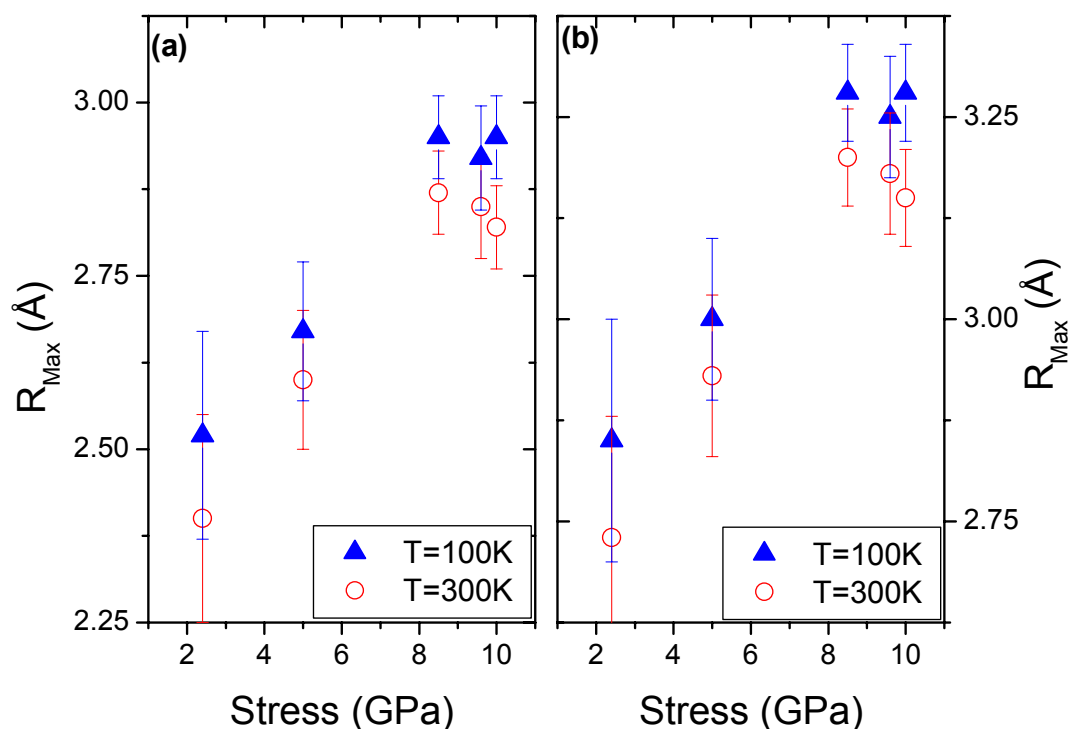


Figura 5.15 - Comparação da posição dos pontos de máximo das pseudofunções radiais para os aglomerados de Xe em função da pressão para 300 e 100K (a) e, as distâncias corrigidas por um fator de fase(b) obtido por simulações.

Devido ao fato do sistema em questão ser constituído por duas espécies atômicas diferentes, temos um grande número de variáveis a serem determinadas, o que, somado à baixa resolução do espectro, torna muito complicada a análise do sistema e inviabiliza, como discutido, uma abordagem baseada apenas na região de EXAFS. Portanto, iremos

analisar a estrutura de XANES para a obtenção de alguns parâmetros que poderão nos ser úteis para a continuação do estudo de EXAFS e, para que possamos também compreender melhor a estrutura eletrônica do sistema.

5.3.2 XANES

Pela figura 5.12 é observada a existência de dois picos na região de XANES. O primeiro deles é conhecido como linha branca que, no caso da borda L_3 do Xe, é devido às transições $2p_{3/2} \rightarrow nd$, sendo o estado final predominantemente $5d$ [28,29]. A variação na intensidade dessa linha, conforme será discutido mais à frente, está relacionada, entre outros fatores, a uma variação no número de átomos de Xe vizinhos entre si. Já o segundo pico parece sofrer um aumento com o stress do material, em uma razão menor que a linha branca, e um deslocamento para energias maiores.

Em medidas de XAS realizadas nas bordas L_2 e L_3 do Xe na forma gasosa [28,30] foi observada uma ressonância cerca de 12eV acima do potencial químico do gás. Essa ressonância é devido à excitação dupla equivalente à transição $[2p,5p] \rightarrow [6p,5d]$. Além disso, a partir de cálculos baseados em SCF (Self-Consistent Field) K. Zhang *et al.* [28] calculou a seção de choque de absorção de raios-x para o Xe atômico, considerando a probabilidade de ocorrerem excitações múltiplas e obteve a mesma ressonância que foi observada experimentalmente. Entretanto, a contribuição dessa excitação dupla para a intensidade no espectro de absorção é de apenas 3%, sendo, conseqüentemente, de difícil detecção. Esse segundo pico que observamos na borda de absorção L_3 do Xe, de acordo com a literatura, é observado apenas quando esse elemento se encontra em estado sólido, sendo portanto, devido à interação Xe-Xe.

Na Figura 5.16 são mostrados os espectros de absorção da borda L_3 do Xe na forma gasosa (a) e, do Xe implantado em silício cristalino (b) e (c). Em (b), onde os átomos estão distribuídos aleatoriamente no interior da matriz (assim como para o Xe gasoso) não é observada tal estrutura na região de XANES, enquanto que para o espectro (c), onde o xenônio implantado forma aglomerados sólidos (com fase fcc), já é observada essa

estrutura. Portanto, a interação Xe-Si no sólido ou Xe-Xe na forma gasosa não gera esse segundo pico na região de XANES do Xe.

Embora tais estruturas sejam utilizadas para identificar se este elemento se encontra na fase sólida, sua origem, até então, não havia sido estudada sistematicamente. Com a finalidade de entender a formação de tal estrutura e, também, para extrair mais informações sobre os dados experimentais, foram realizadas simulações para o espectro de XANES na borda L_3 do Xe cristalino com estrutura fcc e hcp como função do parâmetro de rede. A escolha por tais simetrias é devido ao Xe se cristalizar em estruturas fcc ou hcp, dependendo da pressão e temperatura as quais é submetido [31,32]. Além disso, consideramos também o fato de que entender primeiro a fenomenologia envolvida na absorção por uma matriz de Xe puro poder tornar mais fácil o entendimento do que ocorre com o Xe no interior de uma matriz de outro elemento.

As simulações foram feitas utilizando o código FEFF8 (vide apêndice B) que, além de calcular os espectro de absorção também calcula a densidade local de estados projetada para cada valor de momento angular orbital (l -DOS). Na Figura 5.17 são mostrados alguns dos espectros obtidos para ambas as estruturas (fcc e hcp), em função do raio da primeira esfera de coordenação R (distâncias interatômicas). Para os cálculos com a estrutura hcp utilizamos o valor do parâmetro c medido por difração de raios-x [32] que é de $c = (1,64 \pm 0,02)a$, um valor bem próximo da estrutura hcp ideal $c = 1,63299a$ [32].

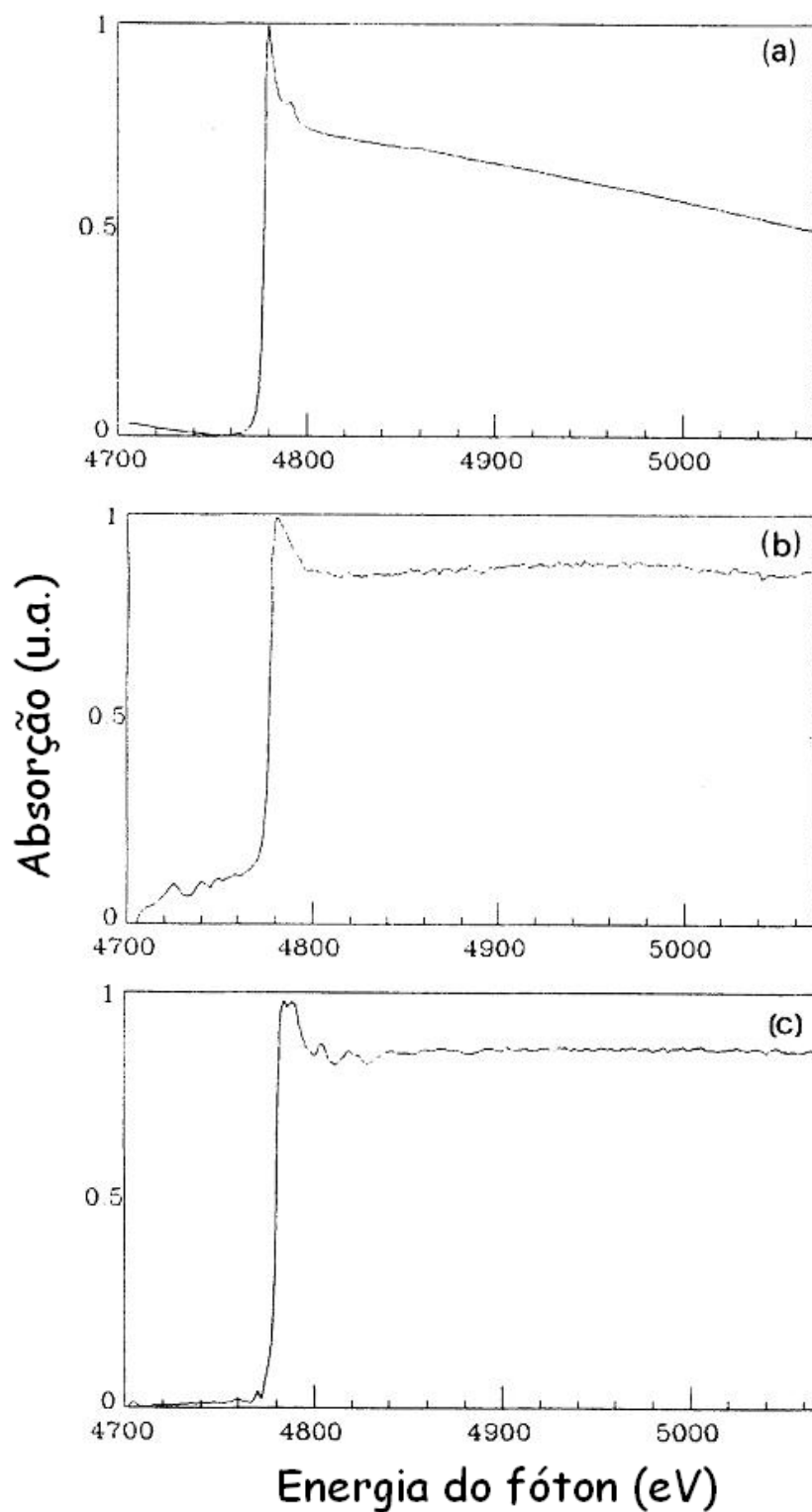


Figura 5.16– Espectros de XAS da borda L_3 do Xe na forma gasosa (a) e, implantado em Si, com os átomos distribuídos aleatoriamente na matriz (b) e na forma de aglomerados sólidos (c) [11].

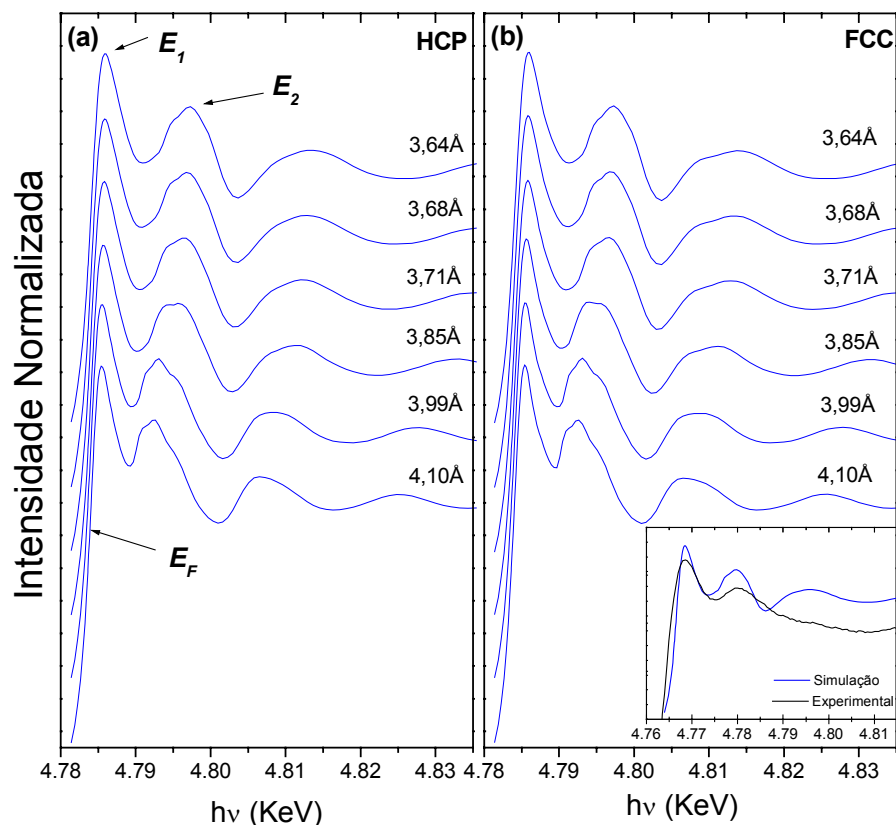


Figura 5.17- Alguns dos espectros de XANES obtidos a partir de simulações para o Xe sólido na forma hcp(a) e fcc(b) em função das distâncias interatômicas. As estruturas parecem ser independentes da fase cristalina. No inset de (b) temos uma comparação entre a estrutura fina de XANES entre a simulação e os dados experimentais.

Para simplificar nossa linguagem trataremos a energia do potencial químico (ponto de inflexão da borda) como E_F , a energia da linha branca em relação a E_F como E_1 , o segundo pico também em relação a E_F como E_2 e, $\Delta E = E_2 - E_1$. Pelos espectros da figura 5.17 vemos que o sinal de XANES é bem parecido para as duas estruturas, apresentando a mesma estrutura fina que a observada experimentalmente a partir das nossas medidas em carbono. Assim como é observado para as medidas experimentais em função do stress da matriz de a-C, com o aumento da pressão (diminuição das distâncias interatômicas) o valor de E_2 (assim como ΔE) também aumenta.

A origem da estrutura fina na região de XANES pode ser mais bem compreendida analisando os resultados do cálculo da densidade local de estados. Na figura 5.18 é

mostrada a l -DOS calculada para a fase cristalina fcc com $R=3,64\text{\AA}$. Comparando a l -DOS de simetria d com o espectro de absorção é observado que ambas têm uma estrutura bem parecida e que, a densidade de estados se estende pela mesma região em que existe a estrutura fina da região de XANES. Onde existe um pico de densidade na mesma região em que é observado o pico E_2 no espectro de absorção. Para facilitar a comparação, na figura 5.18 é mostrada uma comparação entre as estruturas de DOS e absorção a menos da contribuição atômica, ou seja, a DOS (absorção) obtida para o sólido é subtraída da DOS (absorção) do átomo isolado e dividida por essa mesma contribuição, para efeitos de normalização.

Portanto, além da linha branca, tal estrutura fina é atribuída às transições eletrônicas $2p_{3/2} \rightarrow nd$, onde nd são os estados desocupados formados pela sobreposição das funções de onda dos orbitais nd ($n=5,6,7\dots$) dos átomos de Xe vizinhos. Essas transições explicam o fato da região de XANES da borda L_3 do Xe apresentar tal estrutura fina para Xe sólido e não apresentar para a fase gasosa ou Xe diluído em matrizes sólidas de outros átomos (pelo menos para átomos mais leves). Esta análise está de acordo com os nossos resultados experimentais pois, a única amostra que não possui o pico E_2 é a amostra que foi depositada sem bombardeio (apenas com canhão de *sputtering*), que apresenta uma concentração de apenas 0,002% de Xe. Logo, os átomos de GN estão diluídos na matriz de carbono, o que significa que os átomos de Xe interagem apenas com átomos de carbono, não formando tal estrutura de densidade de estados.

Um resultado bem interessante obtido com as simulações e, que nos será bastante útil, é que para valores fixos de R o valor de E_2 e de ΔE , não se mostraram sensíveis à geometria do sistema, assumindo o mesmo valor para as duas estruturas (fcc e hcp). Para simulações feitas com o mesmo valor de R mas, variando o número de esferas de coordenação a serem consideradas no cálculo, é observado que a intensidade dos dois picos aumentam com o número de esferas. Esse comportamento pode ser entendido como um aumento no número de átomos no aglomerado aumentar o número de orbitais com contribuição na densidade final de estados, acarretando em um aumento da probabilidade de ocorrer uma transição eletrônica tendo esses estados como estados finais. Esse aumento na l -DOS é mostrado na figura 5.19 (b) para cálculos considerando 1, 2, 3 e 4 esferas de coordenação

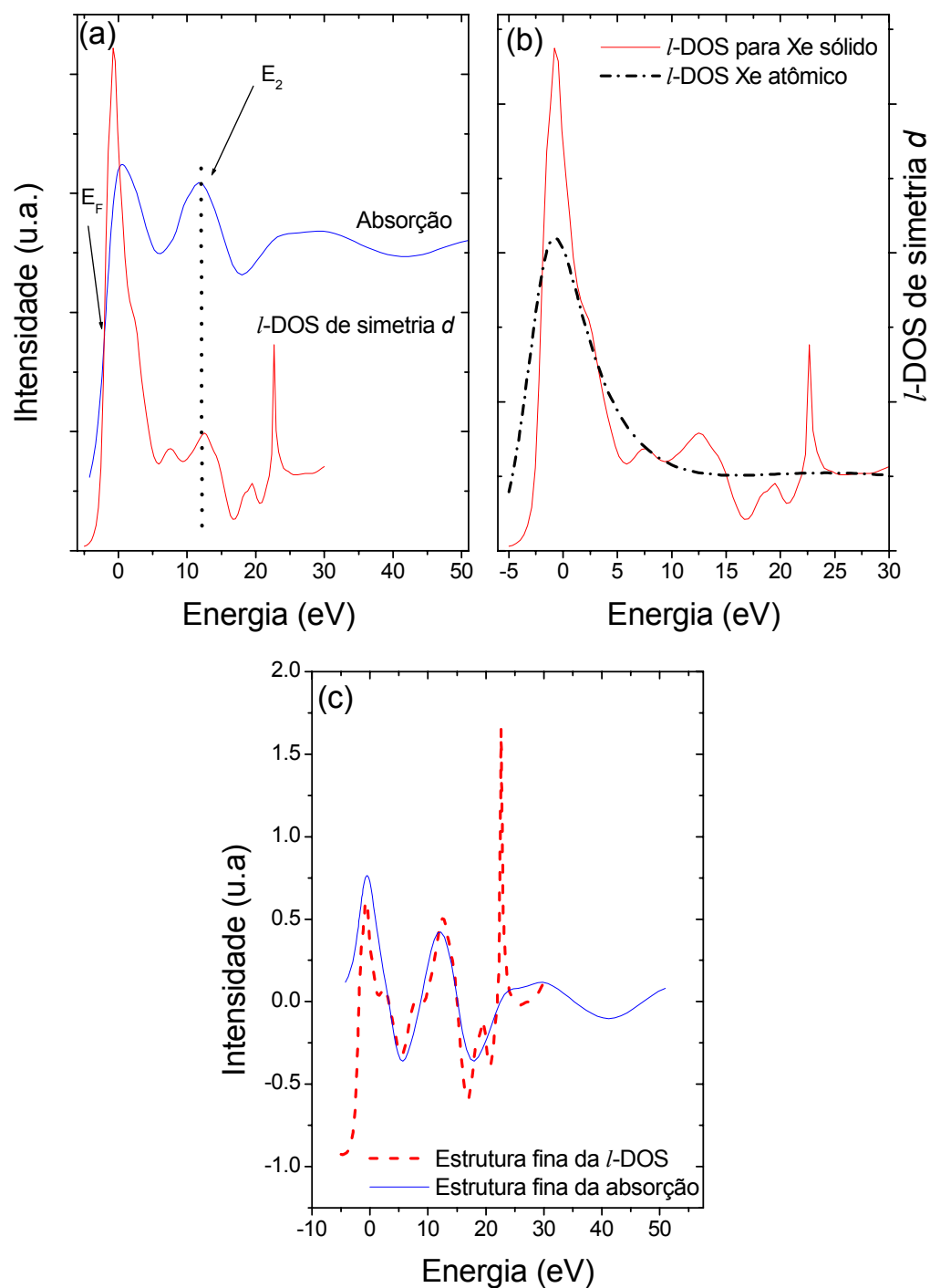


Figura 5.18- Comparação entre a l -DOS e (a) o espectro de absorção e (b) a l -DOS de um átomo isolado em relação ao nível de Fermi. Em (c) temos uma comparação entre as estruturas finas da l -DOS e do espectro de absorção.

A posição do segundo pico em relação ao ponto de inflexão do espectro de absorção, dentro do intervalo de R estudado (de 2,85 à 4,30Å), mostrou-se muito pouco sensível ao tamanho do cluster. Variando no máximo 0,6eV entre 1 e 4 esferas de coordenação para cálculos realizados com pequenos valores de R , que se mostraram mais sensíveis ao tamanho do cluster. Entretanto, o mesmo não é verdade para a linha branca que, além de depender de R , tem uma dependência maior com o tamanho da estrutura considerada, variando cerca de 3,1eV entre 1 a 4 esferas (figura 5.19 (a)).

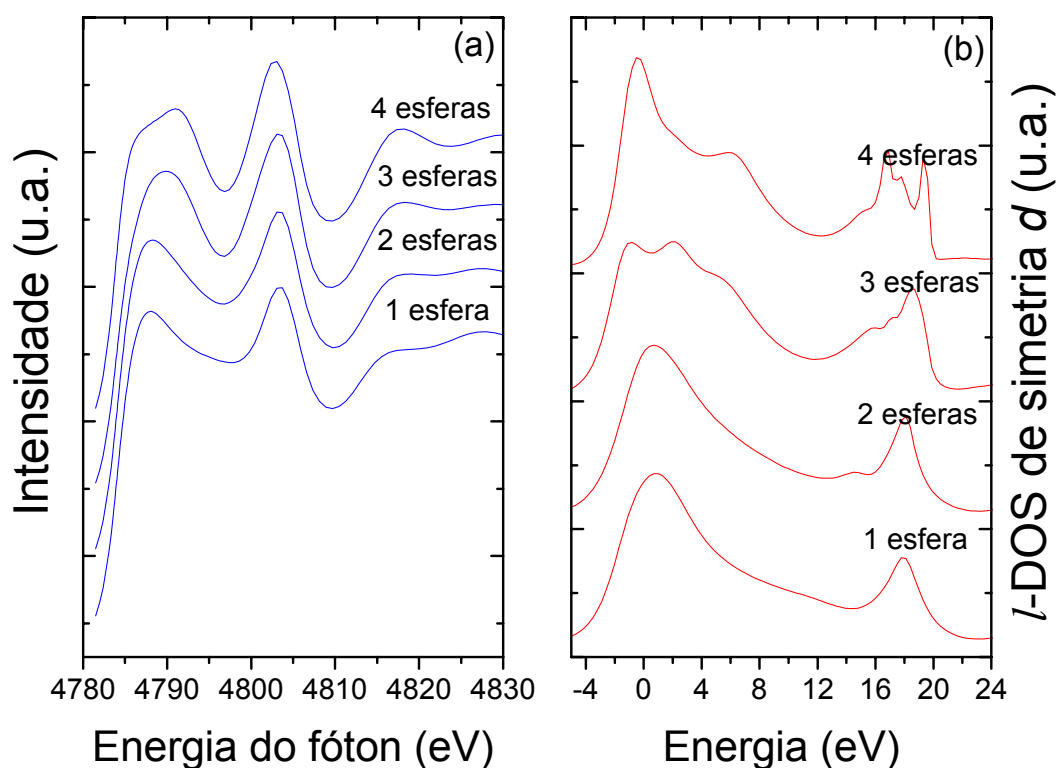


Figura 5.19- Comparação entre os espectros de absorção (a) e as l-DOS (b) calculadas para 1, 2, 3 e 4 esferas de coordenação.

Logo, como de acordo com os cálculos, o parâmetro E_2 é independente da estrutura cristalina e do tamanho do cluster, dentro de uma barra de erro de no máximo $\pm 0,3\text{eV}$, esse parâmetro parece ser dependente apenas da distância interatômica do átomo absorvedor com seus primeiros vizinhos. A partir de um gráfico dessas energias pelo raio da primeira esfera de coordenação (figura 5.20) verifica-se que pelo menos no intervalo de R estudado,

essa dependência é linear e independente da fase cristalina considerada. A partir de um ajuste linear, temos que a melhor reta que descreve essa dependência é: $E_2 = (49,6 \pm 0,2) - (10,0 \pm 0,1)R$, para E_2 em eV e R em Å. Logo, esta equação pode ser utilizada para calcular as distâncias interatômicas dos GNs das nossas amostras considerando apenas interações Xe-Xe. As simulações foram feitas também para a fase fcc a 100K e a 300K mas, a menos de uma pequena redução na amplitude do sinal, os espectros não apresentaram diferenças, sendo E_2 também independente da temperatura neste intervalo.

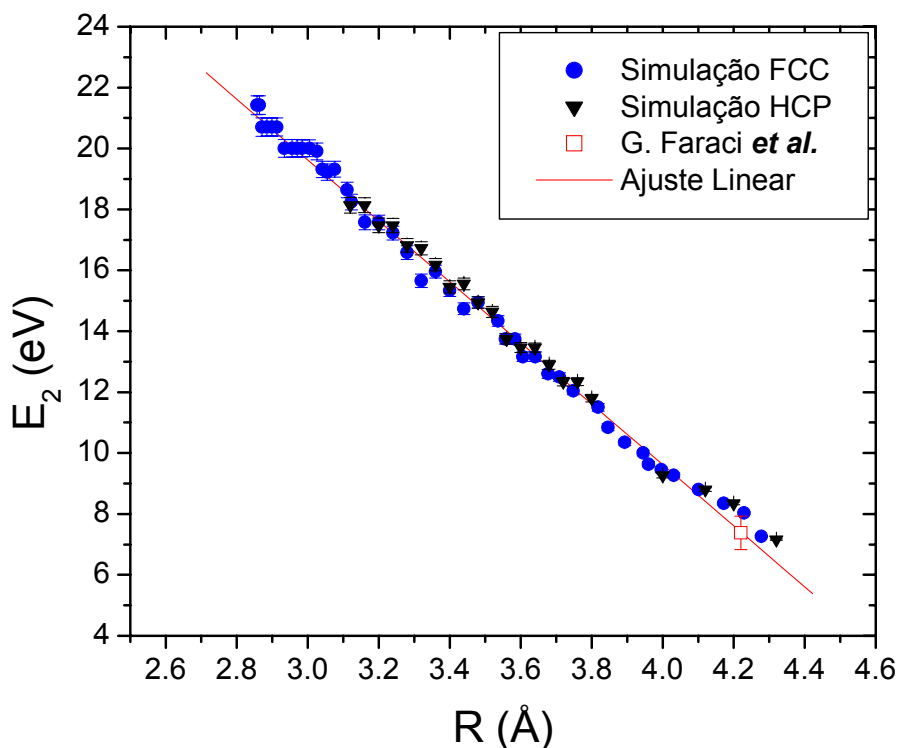


Figura 5.20– Dependência linear de E_2 com R para as fases fcc e hcp e o resultado experimental (ponto vermelho quadrado) obtido por EXAFS para Xe implantado em Si [10].

Para verificar a validade dessa equação, utilizamos os dados de Faraci *et al.* [11] sobre Xe em Si (figura 5.16 (c)) medidos à 70K para calcular R por essa equação e comparar com o que foi encontrado a partir da análise das oscilações EXAFS. O valor de E_2 medido é de 7,4eV pelo espectro da figura 5.16(c), o que a partir da equação resulta em

$R=(4,22\pm0,08)\text{\AA}$. Já o valor encontrado por Faraci *et al.* a partir de análise de EXAFS é de $R=(4,23\pm0,05)\text{\AA}$. Portanto a equação encontrada parece descrever bem a dependência da posição de um pico da região de XANES da borda L_3 do Xe com a distância interatômica, o que pode ser considerado como um novo método de calcular distâncias interatômicas para átomos de Xe na fase sólida.

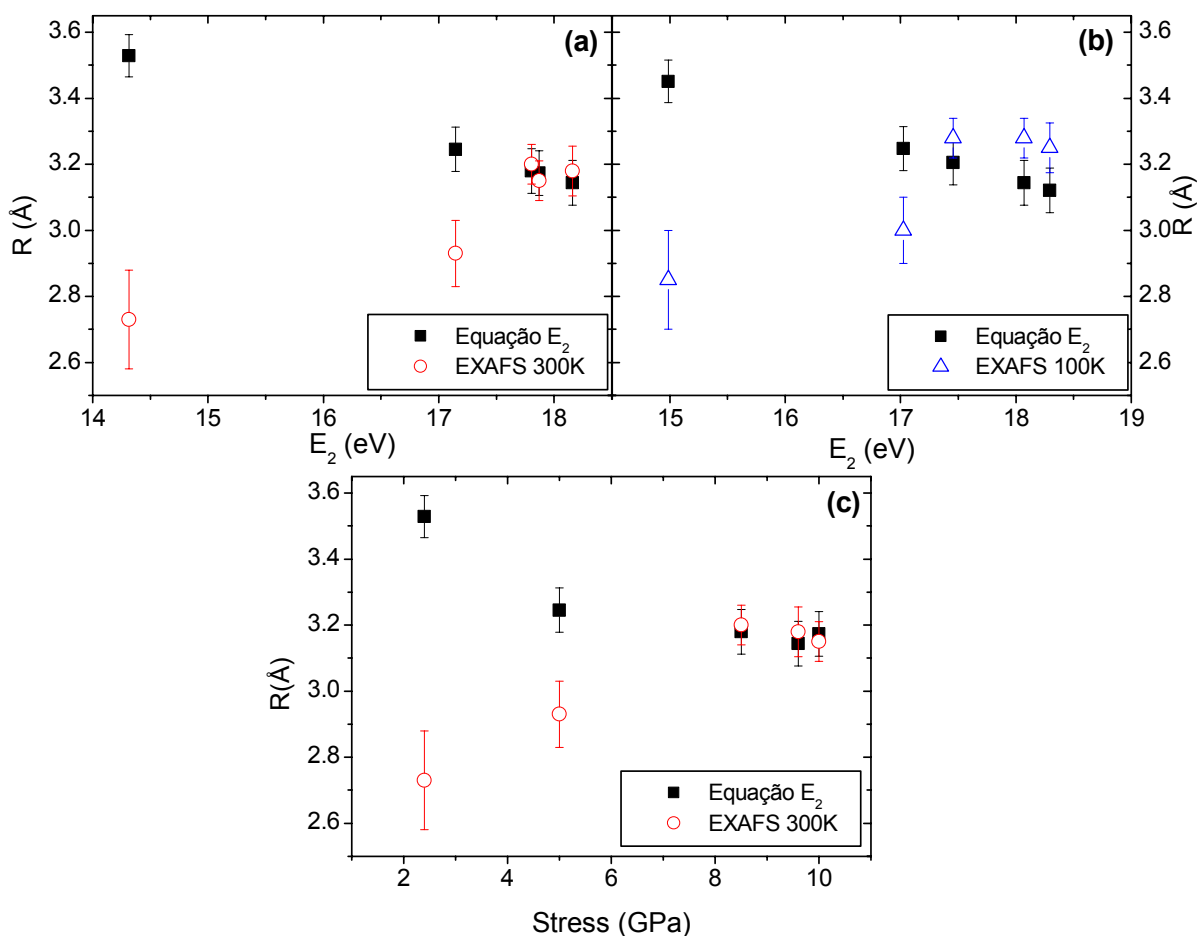


Figura 5.21- Comparação entre as distâncias interatômicas obtidos por EXAFS e pela equação E_2 de XANES em função de E_2 (a) e (b) e, do stress (c).

Comparando os valores de R obtidos para nossas amostras a partir da análise de EXAFS e pela equação E_2 (figura 5.21(a) em função de E_2 e (c) do stress) verifica-se que para as amostras mais tencionadas os dois métodos fornecem os mesmos valores, ou muito

próximos. Além do valor calculado por E_2 ter um comportamento esperado para as distâncias interatômicas em função do stress (amostras com maior stress apresentando menores distancias interatômicas). O que está de acordo com a interpretação dada na parte de EXAFS de que com o aumento do stress a distância Xe-Xe diminui, aumentando a interação Xe-Xe até que a interação Xe-C passa ser muito menor e possa ser desprezada. Ou seja, de acordo com os resultados, nas três amostras mais tencionadas os espectros de absorção parecem não ter interferência dos átomos da matriz, sendo o sinal puramente devido aos vizinhos Xe.

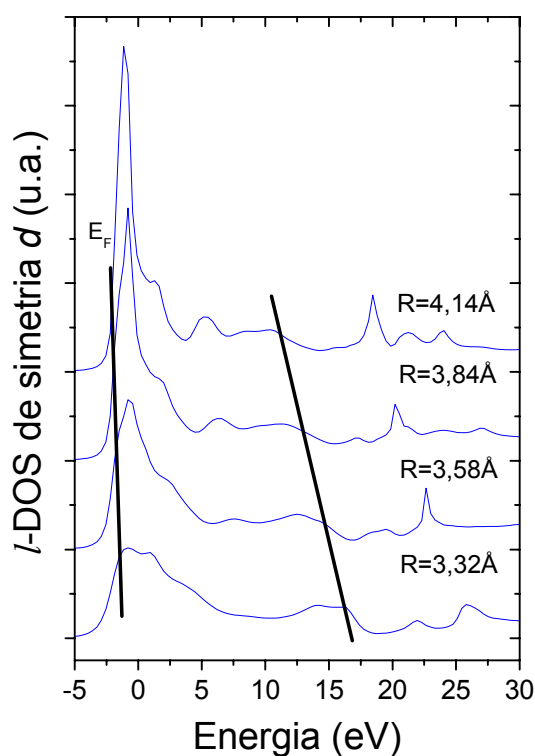


Figura 5.22- Alargamento e diminuição da intensidade da densidade local de estados de simetria d devido à maior sobreposição dos orbitais para menores distâncias interatômicas.

Esse aumento de E_2 com a redução das distâncias interatômicas ocorre devido ao fato de que quando os átomos estão mais próximos, existe uma superposição maior entre os orbitais atômicos mais externos. Essa superposição, devido ao princípio da incerteza, gera um deslocamento em energia dos níveis a princípio com a mesma energia tornando a densidade de estados menos localizada em energia, ou seja, ocorre um alargamento na

densidade de estados eletrônicos e, conseqüentemente, diminui a densidade para cada valor de energia, embora o número total de estados permaneça constante. Portanto, ocorre um deslocamento da posição de máximo da densidade para valores maiores de energia e um alargamento dos picos, reduzindo suas amplitudes, conforme mostrado na figura 5.22. Sendo a redução da amplitude do primeiro pico após E_F responsável pela diminuição da intensidade da linha branca com a redução de R .

Pelos pontos da figura 5.21 (b) e (d) verifica-se que os valores de R obtidos pela equação E_2 não convergem tão bem para os valores encontrados por EXAFS para as medidas a 100K quanto para 300K. Essa divergência pode ser devido ao fato de que quando a temperatura é reduzida, a matriz de carbono relaxa diminuindo a pressão que exerce sobre os átomos de Xe. Tal variação da pressão com a temperatura foi observada em um estudo sobre xenônio implantado em Si cristalino [11] onde, variando a temperatura do sistema de 300 a 70K, foi medida uma redução de 3GPa da pressão exercida pela matriz sobre o gás nobre. Como as simulações foram feitas apenas com Xe puro, tal variação não foi observada pelos cálculos, onde E_2 mostrou-se independente da temperatura.

A dependência da intensidade da linha branca com o tamanho do cluster encontrada pelas simulações, mostrada na figura 5.19, também está de acordo com os dados experimentais. Como é observado na figura 5.12, para as amostras de 1,5 à 5GPa a linha branca têm uma intensidade menor que a das amostras com stress igual ou maior que 8,5GPa. Esse comportamento sugere que até 5GPa os clusters são menores e, havendo portanto uma interação maior entre os átomos de xenônio e os de carbono e que, para as amostras com maior stress os aglomerados são maiores resultando em uma menor contribuição da matriz de carbono no sinal de XAS. Concordando mais uma vez com o fato das distâncias interatômicas encontradas pela equação E_2 (que considera apenas interação Xe-Xe) resultarem nos mesmos valores de R que os encontrados por EXAFS, apenas para os filmes com 8,5GPa de stress ou mais.

Conhecidas as distâncias interatômicas e sua relação com a energia denominada por E_2 podemos, a partir da equação de estado (2.1) para estruturas com fase fcc e hcp, estabelecer uma equação que relaciona diretamente E_2 com a pressão sobre o sistema.

$$P(E_2) = \frac{3}{2} B_0 [K^7 - K^5] \cdot \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) [K^2 - 1] \right\} \quad (5.1)$$

Onde B_0 e B'_0 são os já mencionados módulo de bulk e sua deriva em relação à pressão a volume constante. O termo K é um fator que, assim como B_0 e B'_0 , depende da fase, sendo dado por:

$$K = \frac{f(fase)}{a - E_2}, \quad (5.2)$$

sendo $a = (49,6 \pm 0,2) \text{ eV}$ o coeficiente linear da equação $E_2 \times R$ e, $f(fase) = 44,68$ para a fase fcc e $f(fase) = 51,07$ para a hcp. Esse fator de fase f é devido às diferentes dependências entre o volume da célula unitária e as distâncias interatômicas para as duas estruturas. Na figura 5.23 é mostrada a dependência da pressão com E_2 para cada fase e, quais seriam as pressões sobre os átomos de Xe nas nossas amostras caso elas se enquadrem na estrutura fcc.

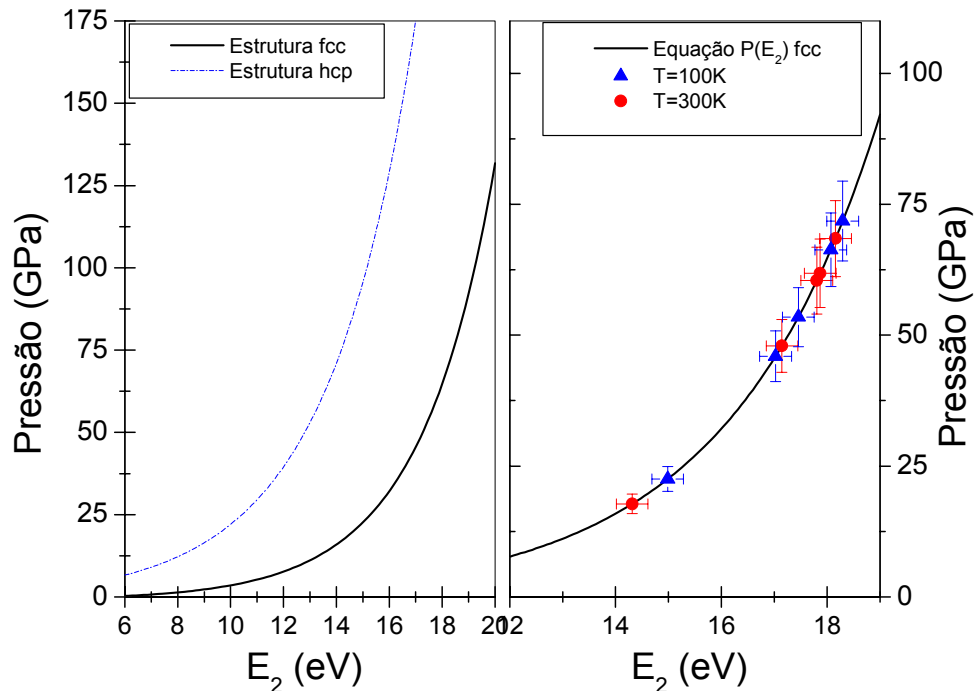


Figura 5.23– Comparação entre as funções $P(E_2)$ para as duas fases cristalinas hcp e fcc (a) e, os possíveis valores de pressão no interior das nossas amostras assumindo que os aglomerados de Xe tenham estrutura cúbica de face centrada.

Stress intrínseco	Pressão (300K)	Pressão (100K)
2,4 GPa	18 \pm 2 GPa	22 \pm 2 GPa
5,0 GPa	48 \pm 5 GPa	46 \pm 5 GPa
8,5 GPa	60 \pm 6 GPa	53 \pm 6 GPa
9,6 GPa	68 \pm 7 GPa	72 \pm 8 GPa
10,0 GPa	62 \pm 7 GPa	66 \pm 7 GPa

Tabela 5.2- Valores das pressões calculadas a partir da equação de estado para fase fcc aplicadas às nossas amostras.

Conforme observado na figura 5.23 a pressão calculada para a fase hcp cresce muito rapidamente com a redução da distância interatômica e conseqüentemente com o aumento de E_2 . De tal forma, para os valores de E_2 das nossas amostras a pressões calculadas pela equação hcp superam o valor de 200GPa, o que além de ser uma pressão muito elevada, está fora do limite de validade da equação (até 172GPa, capítulo 2).

A relação de E_2 com R mostrou-se independente da geometria sendo aplicável às nossas estruturas mas, entretanto, a pressão depende da disposição espacial relativa dos átomos. Sendo assim, como os valores de P fornecidos pela equação hcp são muito altos, caso estivéssemos necessariamente com aglomerados cristalinos, provavelmente nossas estruturas seriam fcc e teriam os valores de pressão enumerados na tabela 5.2. O que pode ser verdade principalmente se essas estruturas estiveram em regiões da matriz de carbono de domínio sp^3 . Entretanto, devemos ressaltar que, mesmo se tratando de estruturas fcc a equação de estado utilizada é uma equação de bulk, ou seja, sua validade só é garantida quando a razão entre o número de átomos de superfície com o número total de átomos do aglomerado é pequena. Como nossos resultados indicam que os aglomerados são bem pequenos, contendo apenas a primeira esfera de coordenação, ou seja, praticamente todos os átomos e Xe estão na superfície do cluster, esses valores podem não ser exatamente os valores reais.

Como o stress intrínseco do material é uma média da tensão total exercida pelo filme ao longo de sua extensão sobre o substrato, provavelmente este valor é o mesmo que o da pressão média a qual estão submetidos os átomos de gás nobre, sendo esta pressão, à temperatura ambiente, contida no intervalo de 1,5 à 10 GPa. Esse resultado está de acordo com o observado em Xe implantado em metais [7,10-34] e semicondutores [11] onde a pressão calculada sobre o gás nobre varia de alguns décimos de GPa a cerca de 5GPa.

Quanto às medidas realizadas a baixa temperatura não sabemos qual a seria o stress dos filmes pois, nosso sistema de medidas de stress ainda não nos permite trabalhar a baixas temperaturas. Entretanto, como as distâncias Xe-Xe aumentam para temperaturas baixas acreditamos que os valores de stress dos filmes também diminuam.

Referências

- [1] SIMNRA user's guide, www.rzg.mpg.de/~mam.
- [2] R.G. Lacerda, Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp.
- [3] J.Th.M. de Hosson, *Phys. Stat. Sol. (a)* **40**, 293 (1977).
- [4] R.C. Birtcher and A.S. Liu, *J. Nucl. Mater.* **165**, 101-109 (1989).
- [5] J.H. Evans and D.J. Mazey, *Scripta Metall.* **19**, 621-623 (1985).
- [6] D.J. Mazey and J.H. Evans, *J. Nucl. Mater.* **138**, 16-18 (1986).
- [7] C. Templar, H. Garem and J.P. Riviere, *Philos. Mag. A* **53**, 667-675 (1986).
- [8] D.I. Potter and C.J. Rossouw, *J. Nucl. Mater. Science* **161**, 124-131 (1989).
- [9] R.J. Cox, P.J. Goodhenw and J.H. Evans, *Acta Metall.* **35**, 2497-2501 (1987).
- [10] C. Templar, H. Garem, J.P. Riviere and J. Delafond, *Nucl. Instrum. Meth. In Phys. Research B* **18**, 24-33 (1986).
- [11] G.Faraci, A.R. Pennisi and A. Terrasi, *Phys. Rev. B* **38**, 13468 (1988).
- [12] G. Faraci, S. La Rosa and A.R. Pennisi, *Phys. Rev. B* **43**, 9962 (1991).
- [13] G. Faraci and A.R. Pennisi, *Phys. Rev. B* **56**, 12553 (1997).
- [14] Z. Tan, J.I. Budnick, D.M. Pease and F. Namavar, *Phys. Rev. B* **43**, 1987 (1991).
- [15] D. Svergun, *J. Appl. Cryst.* **25**, 495-503 (1992).
- [16] R.U.A. Khan, J.D. Carey, S.R.P. Silva, B.J. Jones and R.C. Barklie, *Phys. Rev. B* **63**, 121201 (2001).
- [17] J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.* **4**, 297-301 (1995).
- [18] R.D. Deslattes, *Phys. Rev.* **133**, A390 (1964); A399 (1964).
- [19] M.O. Krause, T.A. Carlson and R.D. Dismukes, *Phys. Rev.* **170**, 37 (1968).
- [20] T.Aberg, *Phys. Ver.* **156**, 35 (1967).
- [21] J.H. Evans and D.J. Mazey, *J. Phys. F* **15**, L1 (1985).
- [22] H.H. Andersen, J. Bohr, A. Johansen, E. Johnson, L. Sarholt-Kristensen and V. Surganov, *Phys. Rev Lett.* **59**, 1589 (1987).
- [23] R.C. Birtcher and Jäger, *Nucl. Instrum. Methods B* **15**, 435 (1986).
- [24] J.H. Evans and D.J. Mazey, *J. Nucl. Mater.* **138**, 176 (1986).
- [25] D.C. Koninsberger and R. Prins. *X-Ray Absorption – Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. John Wiley & Sons, 1988.
- [26] B.K. Teo. *EXAFS Principles and data analysis*. Springer Verlag, 1986.

- [27] C.J. Rossouw and S.E. Donnelly, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2960 (1985).
- [28] K. Zhang, E.A. Stern, J.J. Rehr, and F. Ellis, *Phys. Rev. B* **44**, 2030 (1991).
- [29] M. Breinig, M.H. Chen, G.E. Ice, F. Parente, and B. Crasemann, *Phys. Rev. A* **22**, 520 (1980).
- [30] I. Arcon, A. Kodre, M. Stuhlec, and D. Glavic-Cindro, *Phys. Rev. A* **51**, 147 (1995).
- [31] H. Cynn, C.S. Yoo, B. Baer, V. Iota-Herbei, A.K. McMahan, M. Nicol and S. Carlson, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 4552 (2001).
- [32] A.P. Jephcoat, H.-k. Mao, L.W. Finger, D.E. Cox, R.J. Hemley and C.-s. Zha, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2670 (1987).
- [33] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers, 1976.
- [34] A. Vom Felde, J. Fink, Th. Müller-Heinzerling, J. Pflüger, B. Scheerer, G. Linker and D. Kaletta, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 922 (1984).

Conclusões

A partir das medidas de XAS realizadas na borda L_3 do átomos de Xe implantado em filmes de carbono amorfo e das simulações desse mesmo espectro mas para estruturas cristalinas de Xe com fase fcc e hcp, verificamos que a formação de aglomerados sólidos de Xe é observada para amostras depositadas com energias de bombardeio igual ou superior a 50eV. As distâncias interatômicas no interior dessas estruturas variam com o stress intrínseco das amostras e, conseqüentemente, com a energia de bombardeio. A partir das simulações, propomos um novo método que permite a obtenção das distâncias entre átomos de Xe no estado sólido, válida tanto para Xe cristalino puro como para Xe implantado em matrizes de outras espécies químicas, utilizando apenas informações do espectro de XANES. permitindo também, o cálculo da pressão local no caso de aglomerados grandes e de geometria conhecida. Esse método facilita a análise por EXAFS pois, conhecendo a distância entre os átomos passamos a ter uma variável a menos para tal análise. Além disso explicamos a origem do segundo pico observado na estrutura fina do espectro de XANES.

Com a técnica SAXS foi possível observar estruturas com dimensões de cerca de 10nm que parecem ter forma geométrica achatada e uma dependência com o stress dos filmes, sugerindo tratar-se de aglomerados grafiticos, o que está de acordo com resultados de EELS apresentados em outro trabalho pelo grupo.

Dentre esses resultados devemos ressaltar também que, utilizando feixes iônicos com energia entre 50 e 300eV conseguimos obter uma concentração de Xe igual a utilizada em processos de implantação que utilizam íons com energias 3 ordens de grandezas maiores e observamos também a formação de clusters sólidos. Diferentemente do que vem sendo tratado na literatura, observamos a formação desses clusters sólidos em um material de natureza completamente amorfa e, variando a energia de *assisting* conseguimos produzir materiais com estruturas muito parecidas e com uma grande variação de stress (1 a 10GPa), o que nos possibilita estudar o Xe em um mesmo material sob um grande intervalo de pressão à temperatura constante. Lembrando que no caso de implantação a pressão máxima obtida sobre o gás nobre é da ordem de 5GPa.

Apêndice A

Stress intrínseco

Podemos considerar todo corpo rígido real como sendo elástico, isto é, podemos deformar, mesmo que ligeiramente, as suas dimensões quando este é submetido a tensões. A deformação produzida em um corpo é proporcional à tensão aplicada sobre o mesmo, sendo esta tensão definida como a força aplicada F dividida pela área onde ela atua e a deformação como a variação do comprimento do material em relação ao seu estado original. A constante de proporcionalidade entre a tensão e a deformação é chamada de módulo de elasticidade, sendo este chamado de módulo de Young (E) quando há tração ou compressão do material [1]:

$$P = F / A = (E\Delta L) / L \quad (\text{A.1})$$

Podemos definir o stress σ como sendo a tensão F/A , e a deformação relativa $\Delta L/L$ como o *strain* ε . A figura A.1 mostra a deformação na direção axial ε_a causada pelo stress σ_a como sendo $\sigma_a = E\varepsilon_a$, e a deformação na direção lateral ε_l , onde ocorre a diminuição do diâmetro do cilindro. A razão entre a deformação lateral e deformação axial é uma constante chamada de razão de Poisson ν sendo $\nu = -\varepsilon_l/\varepsilon_a$.

O stress pode ser observado em filmes finos após a sua deposição. Geralmente, os filmes são feitos em altas temperaturas e deformam-se quando se resfriam em contato com a atmosfera ambiente. O stress responsável por esta deformação pode ser descrito através de duas contribuições. Uma é causada pela diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do filme e do substrato, conhecido como stress térmico. A outra contribuição, é gerada durante o crescimento do filme, através dos rearranjos atômicos que ocorrem durante a sua formação, devido ao vínculo com o substrato, sendo conhecido como stress intrínseco.

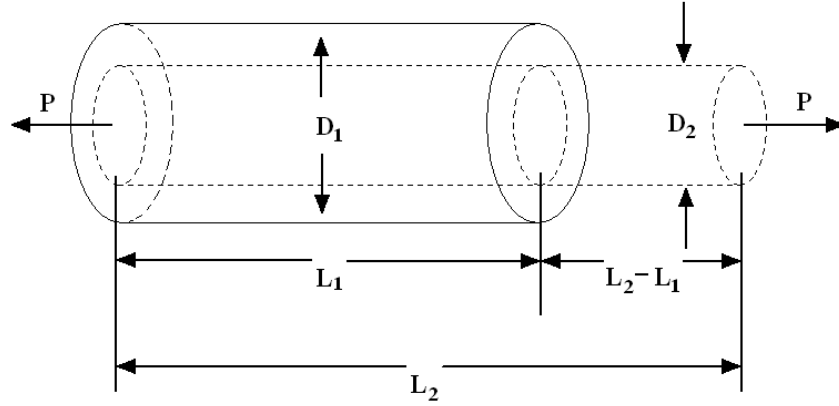


Figura A.1– Deformação Axial devido ao Stress.

$$\begin{aligned}\varepsilon_a &= (L_2 - L_1) / L_1 \\ \varepsilon_l &= (D_2 - D_1) / D_1\end{aligned}\tag{A.2}$$

Desta forma, o conjunto filme-substrato pode encontrar-se com stress tensivo, neste caso o filme está tencionado devido a sua tendência de se contrair (figura A.2a) ou com stress compressivo, que neste caso significa que o filme está comprimido devido a sua tendência de expandir-se paralelamente à superfície, figura A.2b.

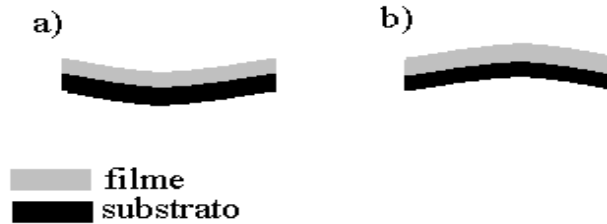


Figura A.2- Diferença entre stress tensivo a) e, compressivo b).

O valor do stress pode ser calculado a partir da teoria da elasticidade utilizando o raio de curvatura do sistema filme/substrato através da seguinte equação de *Stoney* [2]:

$$\sigma = \frac{Et^2}{6dR(1-\nu)}\tag{A.3}$$

Onde E , ν , t e d são respectivamente o módulo de Young, razão de Poisson e a espessura do substrato e do filme respectivamente e R o raio de curvatura.

As medidas do raio de curvatura dos filmes estudados foram realizadas em um sistema óptico que consiste basicamente da deflexão de um feixe de laser de He-Ne (figura A.3) que incide perpendicularmente sobre a superfície da amostra que, devido à sua curvatura, desvia o feixe. As medidas também podem ser feitas em função da temperatura, assim, o sistema possui um forno onde é colocada a amostra. Acoplado ao forno há uma bomba de adsorção que nos permite realizar medidas em vácuo. Na figura A.3 vemos um esquema do sistema utilizado para a determinação da curvatura dos filmes [3,4]. O feixe de laser passa por um colimador sendo dividido em dois através de um *beam splitter*, atingindo em duas posições distintas da amostra. Esta desvia os feixes que atingem dois detectores de posição. Todos os espelhos utilizados são planos (*planicidade* $\lambda/8$) e a amostra é colocada em um forno cuja temperatura é controlada.

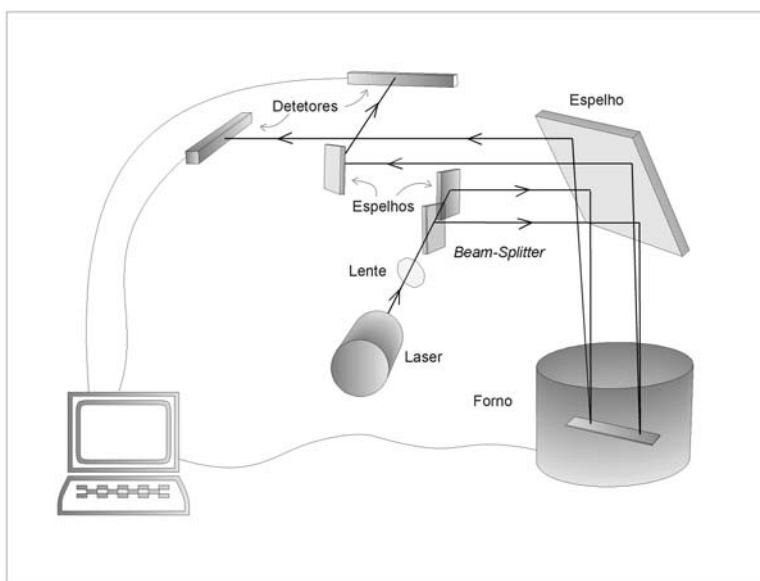


Figura A.3– Esquema da montagem experimental para a obtenção da curvatura em função da temperatura de filmes finos.

Uma das principais vantagens deste sistema é a medida contínua da curvatura em função da temperatura. Um outro ponto importante é o fato dele não possuir movimentação mecânica. Isto elimina vibrações decorrentes de deslocamentos mecânicos, havendo uma

melhora na precisão e no tempo da medida. Este sistema é capaz de medir curvaturas da ordem de $0.01\ m$.

A utilização de dois detectores de posição, ver figura A.3, requer a utilização de uma curvatura padrão para determinarmos o valor absoluto da curvatura dos filmes. Neste caso, estamos utilizando um substrato de silício cristalino como referência, cuja curvatura foi determinada através de um perfilometro. Através da obtenção da posição do feixe nos dois detectores desviados pela referência, podemos determinar a curvatura de uma amostra pela expressão:

$$1/R = 1/R_0 + (\Delta X_1 - \Delta X_2)/2ld \quad (A.4)$$

Onde $1/R_0$ é a curvatura do substrato de referência, l , é o caminho percorrido pelo feixe de laser ($55\ cm$), d é a distância entre os feixes ($1\ cm$), ΔX é a diferença entre a posição do laser proveniente da referência e da posição medida pelo feixe desviado pela amostra.

A medida de R em nossas amostras foram conduzidas à temperatura ambiente

Referências

- [1] Thomas G. Beckwith, N. Lewis Buck, Roy D. Marangoni, Mechanical Measurements, Addison-Wesley publishing company, Third Edition, p.353.
- [2] Mary F. Doerner, William D. Nix, CRC Critical Review in Solid State and Materials Sciences **14**, (3), 228 (1988).
- [3] M. M. de Lima Jr., R.G. Lacerda, F.C. Marques, **12**, 22 (1997).
- [4] M. M. Lima Jr., R. G. Lacerda, J. Vilcarromero, F. C. Marques (submetido a Journal of Applied Physics).

Apêndice B

Código FEFF8

B.1 Parâmetros de cálculo

Nesse trabalho utilizamos simulações teóricas baseadas em cálculos *ab initio* relativísticos do código FEFF8 para calcular os espectros de absorção na região de XANES da borda L_3 do Xe e, conseqüentemente a densidade local de estados. Esse programa calcula potenciais de forma autoconsistente para os centros espalhadores calculando sucessivamente a densidade eletrônica de estados, a densidade eletrônica e o nível de Fermi para todas as iterações até que seja encontrado um ponto de convergência e, a partir de então, determina a fase devido ao espalhamento. O programa fornece outras opções de cálculo para o potencial mas, de acordo com o grupo que elaborou este código, a rotina (SCF) fornece resultados mais próximos do real para cálculos de XANES. O sinal de XAS é calculado usando rotinas baseadas em FMS (*Full Multiple Scattering*) [1,2].

Os cálculos para o sinal de XANES foram realizados considerando-se estruturas sólidas de Xe na forma fcc e hcp. A escolha de tais simetrias deve-se ao fato dessas serem as formas nas quais esse elemento se cristaliza, além de nos possibilitar fazer comparações entre as estruturas cristalinas e as encontradas em nossos experimentos. As simulações foram feitas em função do parâmetro de rede e do número de esferas de coordenação consideradas (de uma a cinco para cada valor do parâmetro de rede), sendo este último especificado pelos parâmetros FMS e SCF.

Além da estrutura geométrica (arranjo espacial dos átomos) e das espécies atômicas envolvidas na estrutura para a realização do cálculo de XAS e *I*-DOS, é necessário definir alguns parâmetros que indicarão para o programa como o cálculo deve ser feito. Esses parâmetros são chamados de *cards* e, a partir deles é possível estipular desde as espécies atômicas envolvidas no cálculo até os parâmetros do potencial de correlação de *exchange*.

Os parâmetros utilizados nesses trabalhos foram os valores *default* para o *card* de EXCHANGE, INTERSTITIAL (exceto o *vtot*) e FMS (exceto o *rfms*). Para *vtot* foi utilizado -1, pois valores menores que 0 para esse parâmetro faz com que o volume total por átomo seja calculado como uma soma de volumes de esferas de Norman. O parâmetro *rfms* determina, juntamente com o *rfms1* (*card* SCF), o tamanho do cluster considerado no cálculo. Portanto, esse parâmetro foi variado de acordo com o número de esferas de coordenação consideradas nos cálculos (variámos de uma a cinco esferas de coordenação nesse trabalho). Para os demais parâmetros do comando SCF utilizamos, $ca = 0,1$ (fator de convergência) e, em alguns casos $nscmt = 30$ (número máximo de iterações do potencial). Os efeitos de temperatura foram calculados a partir do método da equação de movimento do *card* DEBYE.

A escolha desses parâmetros reside no fato de com eles termos conseguido reproduzir melhor os resultados experimentais obtidos para xenônio e criptônio sólidos [3-5]. Para mais detalhes sobre a descrição dos comandos utilizados nos cálculos a partir do código FEFF8 veja FEFF8 Manual [6].

B.2 Código FEFF8 - Cálculo da função χ

Para calcular o sinal de XAS de uma dada estrutura qualquer é necessário antes calcular os potenciais espalhadores os quais estabelecerão as interações entre o fotoelétron e os átomos vizinhos. O código FEFF8, que utilizamos neste trabalho, pode calcular esses potenciais de duas formas distintas. Uma delas consiste simplesmente em calcular a superposição da densidade eletrônica de átomos livres utilizando a aproximação *Muffin Tin* (MT) [7,8] e a outra em calcular o potencial de forma autoconsistente a partir de cálculos sucessivos da densidade de estados eletrônicos, densidade eletrônica e nível de Fermi em cada estágio da iteração baseado no método SCF (*Self-Consistent Field*) [9], que será explicado em seguida. Embora o primeiro procedimento seja mais rápido, os seus resultados não são tão realísticos quanto o segundo, principalmente para energias próximas do nível de Fermi e, conseqüentemente para os cálculos de XANES [8-10].

De acordo com a teoria de espalhamentos múltiplos (MS) o sinal de XAS e a densidade local de estados (LDOS) estão estreitamente relacionados, uma vez que podem ser expressos como [11]:

$$\begin{aligned}\mu(E) &= \mu_0(E)[1 + \chi'_{li}(E)] \\ \rho(E) &= \rho_0(E)[1 + \chi_{li}(E)]\end{aligned}\tag{B.1}$$

onde $\mu_0(E)$ e $\rho_0(E)$ são as contribuições atômicas e $\chi_{li}(E)$ (ou $\chi'_{li}(E)$) é a estrutura fina da absorção de raios-x devido aos espalhamentos múltiplos do meio ambiente. As diferenças existentes entre as funções $\chi_{li}(E)$ e $\chi'_{li}(E)$ estão no fato de na absorção deverem ser consideradas algumas correções devido a efeitos de múltiplos corpos tais como excitações de elétrons secundários e ao efeito do tempo de vida do estado desocupado.

O código FEFF8 permite calcular do potencial de forma autoconsistente pelo método SCF aplicado à teoria RSMS (*Real Space Multiple-Scattering*) baseado no formalismo da função de Green no espaço real para resolver a equação de Dirac para todos os elétrons do sistema [9]. Nesse cálculo também são considerados efeitos de tempo de vida do estado desocupado e a resolução experimental [9,12].

Para iniciar o cálculo recursivo SCF, o código calcula a densidade eletrônica dos átomos livres utilizando o código de Dirac-Fock para a configuração de um único átomo isolado [13,14] e, a partir de então, sobrepondo seus estados eletrônicos, obtém a densidade eletrônica e o potencial coulombiano total aproximado por um potencial MT, o qual é constante na região intersticial e igual à soma dos potenciais sobrepostos esfericamente simétricos. O raio do potencial MT é determinado usando o método de Norman. Nesse método as densidades de carga atômicas são sobrepostas e o raio em torno dos átomos é escolhido de forma que a carga média calculada esfericamente dentro de cada raio tenha o valor que a do átomo neutro [8,13].

Na próxima etapa da iteração do SCF é resolvida a equação de Dirac na aproximação relativística de spinor para o potencial MT para obter a função de onda radial e o deslocamento de fase da onda parcial. Essas quantidades são usadas para o cálculo da função de Green, a qual consiste em uma contribuição do átomo central (c) e uma do espalhamento (SC) e, em seguida, a nova densidade de carga é calculada .

Os efeitos devidos à interação com múltiplos corpos são responsáveis pela redução da amplitude do sinal de XAS e, como depende muito fracamente da energia pode ser considerado constante, normalmente $S_0^2 \sim 0.95$. A maior contribuição para esse fator é a excitação de elétrons secundários (*shake-off* e *shake-up*), que ocorre no processo de relaxação dos N-1 elétrons abaixo do nível de Fermi devido à criação de um estado desocupado no átomo absorvedor. Portanto, o fator de redução de amplitude é calculado como sendo a integral de superposição dos estados inicial e final, onde, o estado inicial é o próprio estado fundamental e o final é aproximado pelo determinante de *Slater* calculado considerando-se um potencial que inclui um estado desocupado e um fotoelétron [8,10]. Para detalhes sobre o cálculo descrito acima veja o artigo de A.L. Ankudinov *et al.* [9].

Referências

- [1] L. Campbell, PhD thesis, University of Washington (2002).
- [2] *The FEFF Project documentation*, version 8.10, Department of Physics, University of Washington (2000).
- [3] G. Faraci and A.R. Pennisi, Phys. Rev. B **56**, 12553 (1997).
- [4] Z.Tan, J.I. Budnick, D.M. Pease and F. Namavar, Phys. Rev. B **43**, 1987 (1991).
- [5] A. Di Cicco, A. Filipponi, J.P. Itié and A. Polian, Phys. Rev. B **54**, 9086 (1996).
- [6] FEFF8 Manual, <http://leonardo.phys.washington.edu/feff/Docs/Docs.html>
- [7] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers, 1976.
- [8] J.J. Rehr and R.C. Albers, Rev. Modern Phys. **72**, 621 (2000).
- [9] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr and S.D. Conradson, Phys. Rev. B **58**, 7565 (1998).
- [10] L. Campbell, PhD thesis, University of Washington (2002).
- [11] A.I. Nesvizhskii, A.L. Ankudinov and J.J. Rehr, Phys. Rev. B **63**, 094413 (2001).
- [12] S.I. Zabinsky, J.J. Rehr, A. Ankudinov, R.C. Albers and M.J. Eller, Phys. Rev. B **52**, 2995 (1995).
- [13] A.L. Ankudinov and J.J. Rehr, Phys. Rev. B **56**, R1712 (1997).
- [14] A.L. Ankudinov, S.I. Zabinsky and J.J. Rehr, Comput. Phys. Commun. **98**, 359-364 (1996).